



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XIII
ВЫП. 2(46)
Август 1976

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XIII

ВЫП. 2(46)

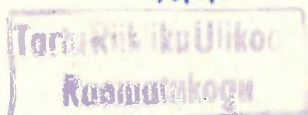
Август 1976

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В. Пальм (отв. редактор), Ю. Халдна, И. Коппель

Арх.



4069

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.

2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали.

3. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.

4. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями, актом экспертизы и авторской справкой по стандартной форме.

5. Сборник издаётся на двух языках – русском и английском; необходим, поэтому, идентичный русскому текст статьи на английском языке.

6. В английском варианте статьи:

а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10.5 вместо 10,5);

б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and"; если число авторов больше двух, перед "and" ставится запятая; все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;

в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.п.)

7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами РЖ Химия и "Chemical Abstracts".

8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящего сборника, вышедшие до 1975 года, название сбор-

ника следует писать в виде "Reakts. sposobn. organ. soedin;" после 1975 года - "Organic Reactivity".

Авторы, испытывающие затруднение при переводе на английский язык могут обратиться за консультацией в редакцию.

СОДЕРЖАНИЕ

И.М. Василькевич, Ю.П. Филинов, Г.Ф. Дворко, Эффект заместителя в фенилацетилене при замещении ацетиленового водорода иодом в пиридине. Роль промежуточных ионных пар в механизме модифицирования ацетиленов в основных растворителях.....	171
М.Ф. Сорокин, Л.Г. Шоде, Л.А. Оносова, Е.А. Козлова, Тримеризация 2,4-толулендиизо- цианата в присутствии третичных аминов.....	185
Б.В. Пассет, Т.И. Воропаева, О характере свя- зи в комплексах триалкилфосфатов и серного ангидрида состава I:I.....	191
В.О. Пихль, М. Пейпс, И.А. Коппель, Основ- ность цианамидов в водных растворах хлорной кислоты.....	197
Ю.Б. Коппель, В.О. Пихль, М. Пейпс, И.А. Коппель, Основность некоторых аминов в ацетонитриле.....	207
Б.Г. Гнедин, С.Н. Иванов, Влияние заместителей в бензольном кольце на скорость сольволиза ароматичес- ких сульфохлоридов в среде серной кислоты.....	225
И.А. Коппель, Реализация изопараметрической точки в сольволизе трет.-хлористого бутила.....	237
М.П. Стародубцева, Н.П. Бигашева, Ю.Г. Скрыпник, Р.В. Визгер, Изучение строения и реакционной способности алкансульфоанилидов методом ИК-спектроскопии.....	251
В.А. Баранский, Б.И. Истомин, А.В. Кала- бина, ППД и взаимосвязь свойств со строением в ряду фосфорорганических соединений 3. Корреляционный анализ pK_a фосфиновых, фосфиновых и фосфорной кислот в воде.....	263
Т.И. Воропаева, Б.В. Пассет, Кинетика сульфиди- рования производных бензола комплексом трибутилфосфат- серный ангидрид состава I:I.....	291

Ю.Л. Фролов, Л.М. Синеговская, Н.К. Гусарова, В.В. Кейко, Г.Г. Ефремова, С.В. Амосова, Б.А. Трофимов, Относительная основность сульфоксидов.....297

ЭФФЕКТ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНЕ ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ АЦЕТИЛЕНОВОГО ВОДОРОДА ИОДОМ В ПИРИДИНЕ. РОЛЬ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ИОННЫХ ПАР В МЕХАНИЗМЕ ИОДИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВ В ОСНОВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

И.М.Василькевич, Ю.П.Филинов, Г.Ф.Дворко

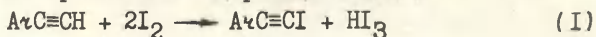
Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности

252068 Киев-68, пр.Палладина, 46

Поступило 12 мая 1976 г.

Препаративно и кинетически изучена реакция иодирования $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{X}=\text{CH}_3\text{O}$, CH_3 , H , Br , NO_2) в пиридине в интервале температур $10\text{--}40^\circ\text{C}$, $\nu=k[\text{ArC}\equiv\text{CH}][\text{I}_2]$. Иодирование анизилацетиленов дает I, I-дииод-2- p -метоксифенил-2- N -пиридилиййодид-этилен (II), других ацетиленов - иодарилацетилены. Предполагается, что при иодировании анизилацетиленов в лимитирующей стадии реакции образуется ионная пара (IV), а при иодировании других арилацетиленов происходит отщепление HI от π -комплекса (I).

Ранее мы показали, что иодирование арилацетиленов в ДМФ приводит к образованию иодарилацетиленов^{1,2}



$$d[\text{I}_2]/dt = k[\text{ArC}\equiv\text{CH}][\text{I}_2] \quad (2)$$

Величины $\lg k$ хорошо коррелируют с константами σ^+ , $\rho=-1,69$ (20°C). В серии паразамещенных фенилацетиленов соблюдается изокINETическая зависимость, $\beta=425^\circ\text{K}$. Предполагалось², что в лимитирующей стадии реакции происходит отщепление HI из π -комплекса $\text{ArC}\equiv\text{CH}\cdot\text{I}_2$. Продолжая исследование этой реакции, мы изучили продукты и кинетику иодирования $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\text{X}=\text{CH}_3\text{O}$, CH_3 , H , Br , NO_2) в пиридине, что позволило конкретизировать механизм иодирования монозамещенных ацетиленов в основных растворителях.

Экспериментальная часть

Исходные препараты получены и очищены как и ранее.² Спектр ПМР п-CH₃OC₆H₄C≡CH в CCl₄ (δ, м.д.): 2.79 (IH_c, =C-H), 3.69 (3H_c, CH₃O), 6.72 (2H_d, ArH), 7.35 (2H_d, ArH). Пиридин очищали согласно.³ 1,2-Дииодстирол получен согласно.⁴ Спектр ПМР в CCl₄ (δ, м.д.) состоит из двух близкорасположенных синглетов: 7.13 (=C-H) и 7.19 (ArH). Дипольный момент, определенный в бензоле,⁵ равен 1.6D; вычисленный по уравнению Онзагера для пис-изомера равен 1.7, а для транс-изомера - 1.1D.

1,2-Дииод-параметоксистирил. Смешали 1.32 г (0.01 M) анизилацетилена и 2.54 г (0.01 M) I₂ в 30 мл метанола, выдержали I₂ часов при комнатной температуре, отогнали в вакууме половину растворителя, добавили водный раствор тиосульфата до полного обесцвечивания I₂, отделили маслянистый слой, промыли его водой и вакуумировали (~1 тор) 1 час при 40°C. При охлаждении масло закристаллизовывается. Получено 1.8 г. Выход 47%. После кристаллизации из метанола т.пл. 37°C. C₉H₈OI₂. Вычислено%: C 28.0, H 2.1, I 65.8. Найдено%: C 27.8, H 2.2, I 65.7. Спектр ПМР в CCl₄ (δ, м.д.): 7.19 (IH_c, =C-H), 3.80 (3H_c, CH₃O), 6.84 (2H_d, ArH), 7.36 (2H_d, ArH). Дипольный момент, определенный в бензоле,⁵ равен 1.9D; вычисленный для пис-изомера равен 1.9, а для транс-изомера 1.1D.

Реакция арилацетиленов с I₂ в пиридине, как и в ДМФ, при избытке ненасыщенного соединения протекает по I₂ только на 50% (титрометрический контроль тиосульфатом). Это означает, что продукт реакции образует с иодом комплекс состава I:I (например, I₃). Опыты, проведенные с избытком I₂, показали, что с анизилацетиленом реагируют два моля I₂, с остальными ацетиленами - один моль. Если учесть при этом, что на каждый моль прореагировавшего с ArC≡CH иода образуется моль I₃, то стехиометрические отношения ArC≡CH:I₂ для п-CH₃OC₆H₄C≡CH в пиридине равны 1:4, а для других арилацетиленов 1:2. В растворе ДМФ² эти отношения во всех случаях 1:2.

Стехиометрические отношения ArC≡CH:I₂, равные 1:2 могут указывать на протекание реакции замещения ароматического или ацетиленового водорода.³ Данные ПМР показывают, что

во всех случаях происходит замещение ацетиленового водорода. Действительно, анизол в растворе пиридина не вступает в реакцию иодирования.

Иодфенилацетилен. Смешали 50 мл 0.2 М раствора $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ и 50 мл 0.4 М раствора I_2 в пиридине. Через 3 часа реакционную смесь нейтрализовали сухим поташом, прибавили водный раствор тиосульфата до полного обесцвечивания I_2 , отделили маслянистый слой, промыли водой и высушили в вакууме (I тор , 40°C). Получено 3.15 г, т.пл. 9°C . Выход 70%. $\text{C}_8\text{H}_5\text{I}$. Вычислено%: I 55.7. Найдено%: I 55.5. В спектре ПМР ($\text{CCl}_3\text{COCCl}_3$) проявляется один синглет при $\delta=7.25\text{м.д.}(\text{ArH})$.

Иодпараметоксифенилацетилен получали в растворе ДМФ аналогично иодфенилацетилену². Это неустойчивое соединение, трудно поддающееся очистке. Выделенную маслянистую жидкость промывали метанолом и вакуумировали. Спектр ПМР в $\text{CCl}_4(\delta', \text{м.д.})$: 3.76 (ZHC, OCH_3), 6.60 (2Hg, ArH) и 7.15 (2Hg, ArH).

В реакции $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$ с I_2 в пиридине принимает участие растворитель.

I, I-Диид-2-параметоксифенил-2-N-пиридилийиодид-этилен (II).

а) Смешали 10 мл 0.5 М раствора анизилацетилена и 10 мл 1.0 М раствора I_2 в пиридине, через 12 часов отфильтровали выкристаллизовавшийся осадок, промыли пиридином и вакуумировали (I тор) 1 час при 40°C . Получено 1.71 г. Выход 45%. После двукратной кристаллизации из ДМСО т.пл. $226-228^\circ\text{C}$ (разл.). $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{I}_2$. Вычислено%: C 28.5, H 2.1, N 2.4, I 64.5. Найдено%: C 28.4, H 2.2, N 2.6, I 63.7. Соединение (II) слабо растворяется в воде и обычных органических растворителях. При нагревании немного растворяется в ДМСО ($\sim 0.2\text{ М}$) и ДМФ. Добавка AgNO_3 к водному раствору (II) приводит к осаждению AgI . Титрование 0.01N раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии дифенилкарбазида показало, что один из трех атомов иода в (II) полностью ионизирован.

б) Смешали 10 мл 0.25 М раствора $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$ и 10 мл 1.0 М раствора I_2 в пиридине. После того, как реакция по I_2 прошла на $\sim 50\%$ (~ 1 час), прилили водный тиосульфат до пол-

ного обесцвечивания I_2 , отфильтровали осадок, промыли водой и высушили в вакууме. Получено 3.5 г. Выход 91%. Продукты в опытах а) и б) идентичны.

Независимо от соотношения реагентов, температуры и времени реакции при иодировании анизилацетилена в пиридине всегда образуется продукт (II). Образование аналогичного продукта при иодировании других ацетиленов обнаружить не удалось. В специальных опытах было установлено, что иод-анизилацетилен и 1,2-диод-параметоксистириол при иодировании в пиридине не образуют соединения (III). Показано также, что диiodиды фенил- и анизилацетилена в условиях наших опытов в пиридине не превращаются в иодарилацетилены.

Скорость иодирования арилацетиленов контролировали по расходу I_2 , в отдельных опытах дополнительно по образованию HI. Обычное титрование растворов I_2 тиосульфатом в присутствии пиридина приводит к заниженным значениям. Подкисление раствора устраняет действие пиридина, однако точка перехода в этом случае не четкая. Добавка ДМФ снимает этот эффект. При оптимальных концентрациях H_2SO_4 , KI и ДМФ ошибка титрометрического определения концентрации I_2 в пиридине составляет 0.4%.

Методика титрования I_2 : 0.8 мл реакционной смеси, содержащей ~ 0.2 M I_2 или меньше, вылили в 5 мл 0.25 M водного раствора KI, добавили 5 мл 1.3 M раствора H_2SO_4 в смеси H_2O -ДМФ (1:2) и титровали 0.05 M раствором тиосульфата.

Для определения концентрации III в кинетическом опыте выливали 0.8 мл реакционной смеси в 4 мл $CHCl_3$ и экстрагировали водой (2*4 мл). Экстракт титровали водным раствором NaOH. В табл. I показано, что определенная таким образом концентрация III хорошо совпадает с значениями, вычисленными по расходу I_2 в предположении, что реакция протекает согласно уравнению (I).

Из табл. I видно, что величины констант скорости, вычисленные по результатам анализа на I_2 и HI, удовлетворительно совпадают.

Константы скорости иодирования $p-CH_3OC_6H_4C\equiv CH$ вычисляли по уравнению:

$$-dx/dt = k(a_0 - x/4)(b_0 - x),$$

для других ацетиленов

$$-dx/dt = k(a_0 - x/2)(b_0 - x),$$

где a_0 и b_0 — начальные концентрации $\text{AcC}\equiv\text{CH}$ и I_2 соответственно (моль/л), а x — расход иода на образование продукта иодирования арилацетилена и I_3^- .

Таблица I

Кинетика реакции $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (0.25 М) с I_2 (0.1 М) в пиридине, 20°C

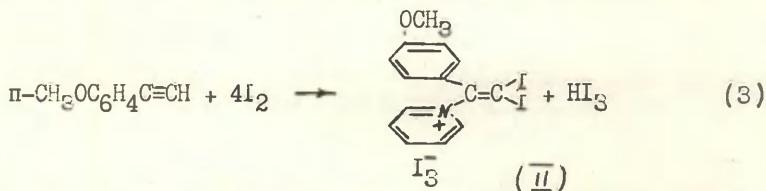
t, мин	(I ₂) моль/л	(HI), моль/л		10 ³ k, л/моль·с	
		вычислено	найдено	по I ₂	по HI
5	0.082	0.018	0.017	6.28	5.74
10	0.071	0.029	0.029	6.28	6.28
15	0.063	0.037	0.037	6.58	6.58
20	0.059	0.041	0.043	6.38	6.43
30	0.0535	0.0465	0.0485	6.79	6.41
40	0.052	0.048	0.0495	6.25	6.52

Ср.: 6.36 6.26

Спектры ПМР снимали на TESLA BS470 (60 Мгц), ИК — на UR — 20, дипольные моменты — на приборе Е 9-5.

Результаты и обсуждение

Иодирование анизилацетилена в пиридине идет по уравнению (3), а других ацетиленов по уравнению (1).



На рисунке показан ряд характерных кинетических кривых. Скорость реакций во всех случаях удовлетворительно описыва-

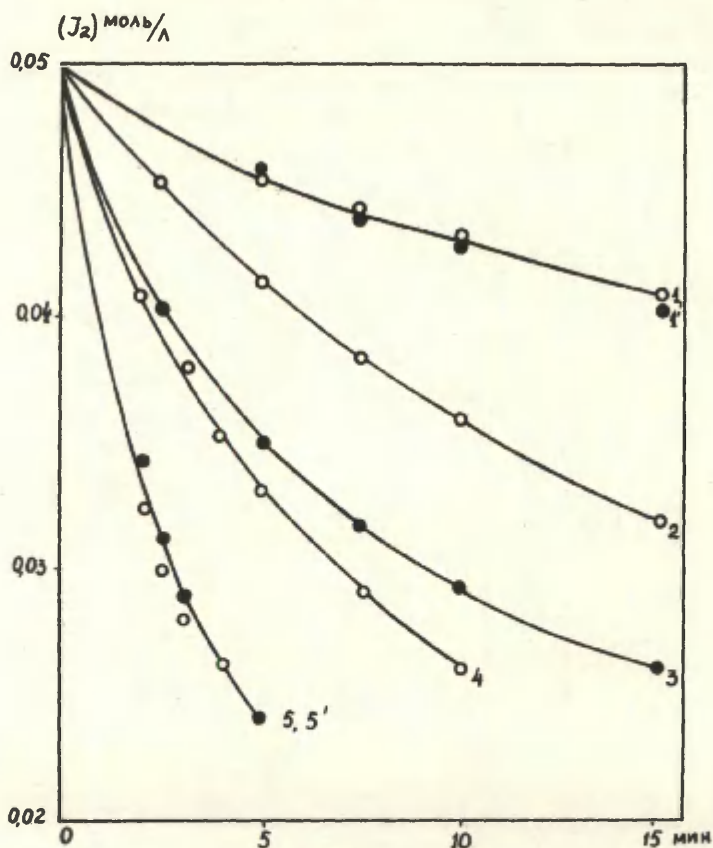


Рис. Кинетика йодирования фенилацетилена и анизил-ацетилена в пиридине, 20°C, $(I_2)=0.050$ моль л.

$(C_6H_5C=CH)$, моль л: 1, 1' - 0.10;

2 - 0.25; 3 - 0.50.

$(p-CH_3OC_6H_4C=CH)$, моль л: 4 - 0.10;

5, 5' - 0.20.

ется уравнением (2); эффективная концентрация иода равна разности аналитических концентраций I_2 и HI , $[I_2] = (I_2) - (HI)$.

В табл. 2 на примере фенил- и анизилацетилена показано, что величина константы скорости удовлетворительно сохраняется при изменении начальных концентраций реагентов.

Таблица 2

Кинетика иодирования $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$ в пиридине, 20°C

$p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$		(I_2) моль/л	$10^3 k$ л/моль·с
X	моль/л		
H	0.50	0.200	5.9 ± 0.1
H	0.50	0.100	5.7 ± 0.2
H	0.50	0.150	6.2 ± 0.2
H	0.25	0.100	6.3 ± 0.2
H	0.25	0.050	5.6 ± 0.1
H	0.10	0.050	6.2 ± 0.2
H	0.05	0.025	6.1 ± 0.4
CH_3O	0.05	0.025	32.3 ± 1.4
CH_3O	0.10	0.025	32.6 ± 1.5
CH_3O	0.10	0.050	31.2 ± 1.8
CH_3O	0.20	0.025	34.0 ± 0.8
CH_3O	0.20	0.050	37.1 ± 2.2

В отдельных опытах было показано, что добавка $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, а также $\text{PhCI}=\text{CHI}$ и $\text{PhC}\equiv\text{CI}$ при иодировании фенилацетилена или $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CI}=\text{CHI}$ и $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CI}$ при иодировании анизилацетилена не влияют на скорость реакции. Это говорит о том, что иодирование арилацетиленов происходит практически необратимо и что диiodиды арилацетиленов не являются промежуточными при образовании соединения (II). Эти данные хорошо согласуются с вышеприведенными препаративными опытами.

При добавках KI , разных концентрации I_2 , иодирование арилацетиленов не идет. Следовательно, в пиридине, как и в ДМФ, равновесие $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ практически полностью сдвинуто

вправо, I_3^- не активен в реакции иодирования.

В табл. 3 приведены кинетические параметры изученных реакций.

Таблица 3

Кинетические параметры иодирования $p\text{-HC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$ в пиридине

X	$10^3 k$, л/моль·с				ΔH^\ddagger ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$ э.е.
	10°	20°	30°	40°C		
NO_2	1.35 ± 0.1	2.99 ± 0.2	6.60 ± 0.4	16.6 ± 0.4	14.0 ± 1.0 $r = 0.997$	22.5 ± 3 $S_0 = 0.05$
Br	2.40 ± 0.2	4.15 ± 0.2	11.0 ± 0.2	22.6 ± 0.6	12.9 ± 1.1 $r = 0.992$	24.9 ± 4 $S_0 = 0.03$
H	2.80 ± 0.1	6.00 ± 0.3	12.2 ± 0.7	24.9 ± 0.4	12.2 ± 0.3 $r = 0.999$	27.1 ± 1 $S_0 = 0.05$
CH_3	3.25 ± 0.1	7.70 ± 0.3	17.5 ± 0.3	33.2 ± 0.2	11.9 ± 0.5 $r = 0.998$	27.7 ± 2 $S_0 = 0.06$
CH_3O	15.0 ± 1.2	33.4 ± 2.0	60.7 ± 5.6	105 ± 6.0	10.8 ± 0.6 $r = 0.999$	28.7 ± 2 $S_0 = 0.04$

В пиридине, как и в ДМФ, скорость реакции возрастает с увеличением электронодонорных свойств заместителя. Скорости иодирования арилацетиленов в пиридине и ДМФ близки, однако в пиридине влияние заместителя значительно меньше. Скорость иодирования анизилацетилена в ДМФ выше, чем в пиридине, другие арилацетилены более активны в пиридине. Скорость иодирования $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$ значительно выше, чем это следует из зависимости $\lg k$ - константа заместителя. Действительно, корреляция констант скорости иодирования всех изученных арилацетиленов с σ^+ неудовлетворительна ($r = 0.92$, корреляция с σ и σ^0 хуже), тогда как при исключении анизилацетилена корреляция с σ^+ хорошая (корреляция с σ и σ^0 несколько хуже).

$$\lg k/k_0 = -0.35\sigma^+, \quad r = 0.995, \quad S_0 = 0.027 \quad (10)$$

$$\lg k/k_0 = -0.38\sigma^+, \quad r = 0.970, \quad S_0 = 0.063 \quad (20)$$

$$\lg k/k_0 = -0.38\sigma^+, \quad r = 0.990, \quad S_0 = 0.032 \quad (30)$$

$$\lg k/k_0 = -0.26\sigma^+, \quad r = 0.980, \quad S_0 = 0.041 \quad (40^\circ\text{C})$$

Изменения величин констант реакции (ρ) и значений активационных параметров с температурой для четырех арилацетиленов находятся в пределах погрешностей. Изокинетическая температура, вычисленная из зависимости $\lg k(40^\circ) - \lg k(10^\circ)$, $\beta = 450^\circ\text{K}$ ($\tau = 0.960$, $S_0 = 0.077$).

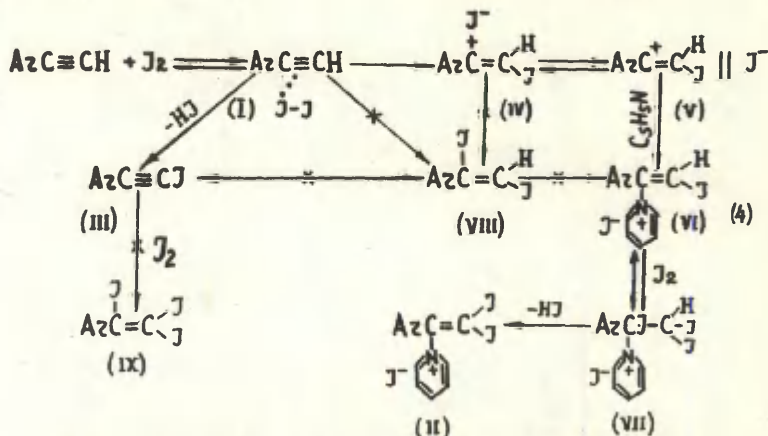
Анализ зависимости скорости иодирования от природы заместителя в арилацетилене показывает, что механизм иодирования анизилацетилена в пиридине отличается от механизма иодирования других арилацетиленов. Этот вывод хорошо согласуется с препаративными данными и результатами стехиометрических измерений.

Обычно считают, что если величина ρ в реакциях присоединения к ацетиленам составляет 4–5 единиц, это говорит об образовании ионных интермедиатов. Так, образование винильных ионов постулируется в реакциях присоединения Br_2 к арилацетиленам ($\rho = -5.17$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 25°)⁶, гидратации арилпропиоловых кислот ($\rho = -4.77$, 25°)⁷ и арилацетиленов ($\rho = -3.84$, 45°)⁸ и присоединении $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SNa}$ к бромарилацетиленам ($\rho = -3.94$, DMF , -25°)⁹. Близкие значения ρ (-2.8 и -3.6) были найдены также в реакциях сольволиза арилвинилбромидов (CCl_4 , -5°C)¹⁰ и триарилиодэтиленов (70% DMF , 100°)¹¹, которые протекают через промежуточные винильные катионы.¹² При более низких значениях ρ предполагается образование малополярного переходного состояния. Например при окислении арилацетиленов надбензойной кислотой $\rho = -1.4$ (C_6H_6 , 25°)¹³, а при присоединении морфолина к арилбензоил-ацетилену $\rho = 1.0$ и 1.2 (EtOH и $t\text{-BuOH}$, 40°)¹⁴.

При иодировании арилацетилена в DMF $\rho = -1.69$, а в пиридине $\rho = -0.38$ (20°C). Это дает основание полагать, что иодирование арилацетиленов в основных растворителях (исключение составляет $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$ в пиридине) протекает через малополярное переходное состояние – в лимитирующей стадии реакции происходит отщепление HI от π -комплекса (i)² с образованием иодарилацетилена (схема (4)).

Следует отметить, что величина ρ не является надежным критерием для выбора полярности переходного состояния.¹⁵ Так, например, более низкое значение ρ в пиридине по срав-

нению с ДМФ обусловлено, видимо, повышением полярности исходного, а не снижением полярности переходного состояния. Действительно, в пиридине иод частично диссоциирует.¹⁶



Для интерпретации полученных данных важным является то, что скорость иодирования анизилацетилена является более высокой, чем это следует из зависимости $\lg k - \sigma^+$ для других ацетиленов, причем во всех случаях скорость реакции описывается одним и тем же кинетическим уравнением (2). Это можно объяснить тем, что изменение механизма иодирования в случае анизилацетилена связано с образованием более полярного переходного состояния, чем при иодировании других ацетиленов. Все это исключает возможность образования (II) путем иодирования (III) до (IX) с последующей кватернизацией пиридина (схема (4)). Действительно, препаративно и кинетические опыты показали, что иоданизилацетилен в условиях наших опытов неактивен.

В лимитирующей стадии реакции могло бы происходить превращение комплекса (I) в диодид (VII). Продукты такого строения в пиридине мы не смогли обнаружить. Более того, было показано, что диодиды фенилацетилена и анизилацетилена в условиях наших опытов устойчивы и не превращаются в (III) или (II).

Наблюдающиеся отличия для анизилацетилена можно объяснить тем, что в этом случае в лимитирующей стадии происходит образование контактной ионной пары (IV). Это предположение хорошо согласуется с имеющимися сведениями по механизму присоединения HCl к метилфенилацетилену $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$,¹⁷ галогенводородов к метилацетилену в присутствии солей ртути¹⁸ и брома к арилацетиленам.⁶ В реакции Br_2 с $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ в $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ с 25% выходом был выделен $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$.

Контактная ионная пара (IV) может находиться в равновесии с сольватно разделенной ионной парой (V), превращаться при отщеплении HI в моноиодид (III) или "захлопываться" в диiodид. Опыты, проведенные с добавкой диiodидов (VIII), показали, что "захлопывание" ионной пары (IV) у нас не происходит. Природа ионных пар винилгалогенидов и их свойства были недавно выяснены Раппопортом и сотр. при изучении сольволиза арилвинилгалогенидов.¹⁹ На примере $\alpha\text{-Br-}$ и $\alpha\text{-Cl-}$ 4-метоксистиrolа показано, что в лимитирующей стадии реакции происходит образование контактной ионной пары, которая находится в равновесии с рыхлой ионной парой.²⁰ Контактная ионная пара может затем, отщепляя галогенводород, переходить в ацетилен, а рыхлая ионная пара взаимодействует с растворителем.

В нашем случае контактная ионная пара (IV) быстро превращается в рыхлую ионную пару (V), что и обуславливает образование соединения (II) через промежуточные (VI) и (VII). В отличие от пиридина, иодирование анизилацетилена в ДМФ приводит к образованию моноиодид (III), а не соединения типа (II). Это связано, по-видимому, с тем, что (V) не реагирует с малоосновными молекулами ДМФ.

Таким образом, при иодировании анизилацетилена в пиридине в лимитирующей стадии происходит превращение π -комплекса (I) в контактную ионную пару (IV), а при иодировании других арилацетиленов в лимитирующей стадии происходит отщепление HI от (I). Это означает, что иодирование ацетиленов, как и электрофильное ароматическое замещение, может происходить согласно постулату Хеммонда,²¹ через переходное состояние, близкое к π - или σ -комплексу ("раннее" и

"позднее" переходные состояния).

Специфика иодирования арилацетиленов в основных растворителях состоит в том, что иод уже в основном состоянии сильно поляризован, поэтому полярность σ - комплекса мало чем отличается от полярности π - комплекса. В связи с этим отщепление HI может происходить на стадии π - комплекса. При образовании ионных интермедиатов равновесие практически полностью сдвигается в сторону рыхлых ионных пар, реакционная способность которых и определяет дальнейшие преобразования.

Л и т е р а т у р а

1. Д.П.Филинов, И.М.Василькевич, Г.Ф.Дворко, ДАН УССР, Б, 153 (1974).
2. Г.Ф.Дворко, Д.П.Филинов, И.М.Василькевич, Реакц. спос. орг. соед., XI (4), 847 (1975).
3. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс, Органические растворители, ИЛ, М., 1958.
4. S.K.Bhattacharyya, M.J.Rao, J.Indian Chem.Soc., 18, 253 (1941).
5. Ю.Я.Боровиков, Ю.П.Егоров, А.М.Пинчук, Г.А.Химченко, ЖОХ, XLIII, 2476 (1973).
6. J.A.Princecock, K.Yates, Can.J.Chem., 48, 3332 (1970).
7. D.S.Noyce, M.A.Matesich, P.E.Peterson, J.Am.Chem.Soc., 89, 6225 (1967).
8. D.S.Noyce, M.D.Schiavelli, J.Am.Chem.Soc., 90, 1020 (1968).
9. P.Beltrame, P.L.Beltrame, M.G.Cattania, M.Simonetta, J.C.S. Perkin II, 1973, 63.
10. S.Salakh, M.Hanack, J.Org.Chem., 40, 1994 (1975).
11. L.L.Miller, A.Kaufman, J.Am.Chem.Soc., 90, 7282 (1968).
12. L.R.Subramanian, M.Hanack, J.Chem.Educ., 5280 (1975).
13. Y.Ogata, Y.Sawaki, H.Inoue, J.Org.Chem., 38, 1044 (1973).
14. Н.В.Коржова, В.С.Писарева, О.М.Слюсарева, В.М.Казанцева, С.П.Коршунов, Ж.Орг.хим., II, 2255 (1975).
15. C.D.Johnson, K.Scheffelho, J.Am.Chem.Soc., 95, 270 (1973).
16. S.N.Bhat, C.N.Rao, J.Am.Chem.Soc., 88, 3216 (1966).
17. R.C.Fahey, M.T.Payne, Lee Do-Jae, J.Org.Chem., 39, 1124 (1974).

18. H.Hunziker, R.Meyer, Hs.H.Gunthard, *Helv.Chim.Acta*, 49, 497 (1966).
19. Z.Rappoport, Y.Apeloig, *J.Am.Chem.Soc.*, 97, 821 (1975) and previous works.
20. Z.Rappoport, A.Gal, *J.C.S. Perkin II*, 1973, 301.
21. D.Părcasin, *J.Chem.Educ.*, 52, 76 (1975).

ТРИМЕРИЗАЦИЯ 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

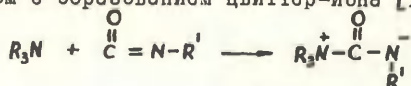
М.Ф.Сорокин, Л.Г.Шода, Л.А.Оносова, Е.А.Козлова
Московский химико-технологический институт им.Д.И.Менделее-
ва, Миусская пл., д.9

Поступило 17 мая 1976 г.

Исследована кинетика тримеризации 2,4-толуилен-
диизоцианата в диглиме в присутствии ряда алифа-
тических аминов. Кинетические данные коррелиру-
ются с учетом индукционных и стерических эффек-
тов в соответствии с модифицированным уравнени-
ем Тафта.

Третичные амины широко применяются в реакциях изоциа-
натов как катализаторы димеризации, тримеризации и взаимо-
действия с протонодонорными соединениями. Для реакций изо-
цианатов со спиртами и тиолами кинетические закономерности
получены с использованием широкого набора аминов [1,2].
Вопрос о влиянии структуры аминов на их реакционную способ-
ность в реакциях полимеризации изоцианатов практически не
затрагивался.

Для выяснения зависимости каталитической активности
третичных аминов как нуклеофильных катализаторов реакции
тримеризации от их структуры мы изучили кинетику тримери-
зации 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) в диглиме в присут-
ствии ряда алифатических аминов. Реакцию проводили при
20-40°; начальная концентрация ТДИ составляла 0,25 моль/л;
аминов - 0,05 моль/л. Контроль реакции вели химическим пу-
тем по убыли концентрации изоцианатных групп. Скорость ре-
акции оценивали по величине $K_{эфф.}$, которую определяли по
начальным скоростям, полагая, что основной вклад в эту ве-
личину вносит самая медленная стадия процесса - иницирова-
ние, представляющая собой реакцию третичного амина с изо-
цианатом с образованием цвиттер-иона [3]:



Результаты опытов приведены в таблице I. Корреляционные зависимости скорости реакции от основности амина (pK_a, H_2O) и $\Sigma\sigma^*$ алкильных заместителей у азота оказались не-удовлетворительными.

В то же время полученные кинетические данные коррелируются с учетом индукционных и стерических эффектов в соответствии с модифицированным уравнением Тафта [4]. Величины ρ^* и σ^* , рассчитанные по методу наименьших квадратов, оказались при 25° равными $(-0,88 \pm 0,02)$ и $(0,27 \pm 0,01)$ соответственно. Таким образом, для реакции тримеризации ТДИ под действием третичных аминов при температуре 25° уравнение Тафта принимает вид:

$$\lg k = -2,42 - (0,88 \pm 0,02) \Sigma\sigma^* + (0,27 \pm 0,01) E_N$$

$$(\tau = 0,99; S = 0,018)$$

Прямая корреляции в координатах $(\lg k - \sigma^* E_N) - \Sigma\sigma^*$ представлена на рис. I.

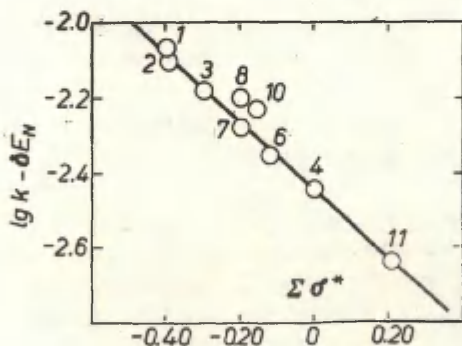


Рис. I. Корреляция между скоростью полимеризации 2,4-толуилендиизоцианата и структурой третичного амина (№ аминов по таблице I).

Используя полученные значения ρ^* и δ , были вычислены значения E_n для некоторых третичных аминов, каталитическая активность которых в данной реакции известна (табл. I).

Изученная реакционная серия является изокинетической. Зависимость энтальпии активации от энтропии активации строго линейна (рис. 2). Изокинетическая температура равна 316°K (43°C), и, следовательно, очень мало отличается от температуры эксперимента. Именно этим, по-видимому, объясняется невысокая чувствительность реакции в этих условиях к изменению нуклеофильности катализатора. При повышении температуры различие скоростей реакции тримеризации с различными третичными аминами сглаживается и, как следствие этого, величина ρ^* уменьшается (при 40° $\rho^* = -0,16 \pm 0,02$).

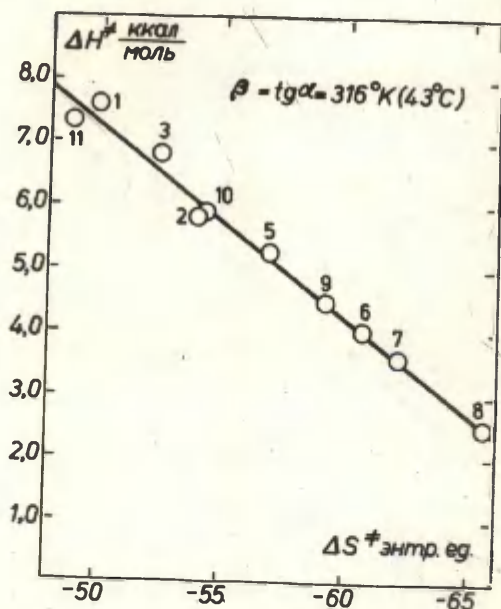


Рис. 2. Зависимость ΔH^\ddagger от ΔS^\ddagger (для аминов по табл. I).

Таблица I

Каталитическая активность третичных аминов в реакции тримеризации 2,4-толулендиизоцианата. Растворитель - диглим; $[TM]_0 = 0,25$ моль/л, $[TA]_0 = 0,05$ моль/л

№	Амин	pK_a (H ₂ O)	$\Sigma \sigma^*$	E_N	$K_{3\phi} \cdot 10^4$, моль·сек		ΔS^\ddagger энтр.ед. (25°)	ΔH^\ddagger ккал моль (25°)
					25°	40°		
1	(C ₆ H ₅) ₃ N	11,20	-0,39	-4,50	5,15	9,57	-49,9	7,61
2	(n-C ₄ H ₉) ₃ N	10,89	-0,39	-4,30	5,17	9,19	-53,9	5,81
3	(C ₂ H ₅) ₃ N	10,05	-0,30	-3,80	6,01	11,82	-52,4	6,81
4	(CH ₃) ₃ N	9,76	0,00	-1,54	14,05	-	-	-
5	CH ₃ N(n-C ₄ H ₉) ₂	10,49	-0,26	-3,32*	8,28	13,10	-56,9	5,31
6	(CH ₃) ₂ N(n-C ₄ H ₉)	10,02	-0,13	-2,20	10,90	13,06	-60,6	4,01
7	CH ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	10,23	-0,20	-3,00	8,26	12,24	-62,1	3,61
8	(CH ₃) ₂ N(изо-C ₃ H ₇)	10,30	-0,19	-2,90	10,50	13,02	-65,5	2,51
9	CH ₃ N(n-C ₃ H ₇) ₂	10,34	-0,23	-3,17*	8,33	13,33	-59,3	4,51
10	(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₁₂	10,11	-0,15	-2,97	9,24	12,85	-54,3	5,91
11	(CH ₃) ₂ NCH ₂ C ₆ H ₅	8,93	0,215	-2,23	5,89	12,04	-48,8	7,31

*) Рассчитано нами.

**) Даны среднеарифметические значения констант со среднеквадратичной ошибкой $\pm 0,03-0,07$.

***) Даны среднеарифметические значения энергии активации со среднеквадратичной ошибкой $\pm 0,10-0,20$.

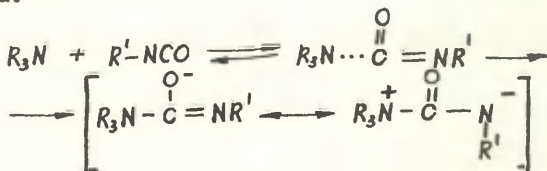
Поскольку изокINETическая температура лежит в пределах изученного интервала температур, сопоставление найденных нами величин ρ^* с величинами ρ^* в других реакциях изоцианатов, катализируемых третичными аминами, вряд ли будет однозначно. Тем не менее приведем эти данные.

Так, например, реакция фенилизотиоцианата с бутанолом [Ia] и бутантиолом [Iб] изучалась в присутствии широкого набора третичных аминов. Однако количественная обработка этих данных стала возможно лишь в последнее время, когда пространственное влияние структуры амина $R_1R_2R_3$ было предложено оценивать величиной E_N , равной по принципу изостерности стерической постоянной углеводородного радикала $R_1R_2R_3C$. Так, недавно в [4] были обработаны данные Фаркаса и Миллса по реакции фенилизотиоцианата с бутанолом в присутствии ряда третичных аминов. Расчет по модифицированному уравнению Тафта показал, что скорость реакции при 40° описывается уравнением:

$$K/K_{\text{ст.}} = 2,1 - (0,94 \pm 0,03) \sum \sigma^* + (0,49 \pm 0,04) E_N \\ (\alpha = 0,999; \quad S = 0,024)$$

К сожалению, данных о величине β для этой серии нет.

Как видно из приведенных данных, постоянная ρ^* в реакции фенилизотиоцианата с бутанолом при катализе третичными аминами близка к полученной нами величине ρ^* ($-0,88 \pm 0,02$) в реакции тримеризации ТДИ. Близкая чувствительность обеих реакций к изменению индуктивного эффекта нуклеофила — реагента или катализатора — может быть следствием общности обеих реакций, лимитирующая стадия которых включает в себя нуклеофильную атаку амином молекулы изоцианата.



и свидетельствовать, на наш взгляд, о нуклеофильном механизме катализа.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.Таркас, Г.Миллс, В сб. Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции, Мир, М., 1965, а)310, б)329.
2. *I Burkus, J. Org. Chem.*, 1961, 26, 779.
3. М.Ф.Сорокин, Л.Г.Шодэ, Л.А.Оносова, Высокомолек. соедин., в печати.
4. С.В.Богатков, В.Г.Заславский, Л.М.Литвиненко, Докл. АН СССР, 1973, 210, 97.

О ХАРАКТЕРЕ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ ТРИАЛКИЛФОСФАТОВ И
СЕРНОГО АНГИДРИДА СОСТАВА 1 : 1.

Б.В.Пассет. Т.И.Воропаева

Ленинградский химико-фармацевтический институт
Поступило 8 июня 1976 г.

По данным диалькометрического титрования и калориметрическим измерениям были определены дипольные моменты, константы диссоциации и энтальпии образования (ΔH) комплексов серного ангидрида с рядом триалкилфосфатов состава 1:1. По аддитивной векторной схеме были оценены степени переноса заряда (δ) и дипольные моменты донорно-акцепторных связей (M_{ga}) в комплексах. Показано, что между параметрами $\Delta H - \delta$ и $\Delta H - \Delta S$ энтропия образования (ΔS) комплексов существует взаимосвязь, удовлетворяющая корреляционным уравнениям, выведенным ранее другими авторами для комплексов с переносом заряда:

$$-\Delta H = 35.3 \delta$$

$$-\Delta H = -0.337\Delta S + 3.1$$

В целях изучения сульфорирующей способности комплексов серного ангидрида и триалкилфосфатов состава 1:1 нами были предварительно определены методом диалькометрического титрования дипольные моменты комплексов (M_k) и константы равновесия реакции комплексообразования (K_p), а также измерены тепловые эффекты процесса образования комплексов состава 1:1 серного ангидрида и триалкилфосфатов (Q). Полученные значения M_k , Q_{K_p} , энтальпий образования комплексов и значения энтропий процесса комплексообразования приведены в таблице 1.

Значения M_K , $lg K_p$, ΔH характеризуют изучаемые комплексы как мало диссоциированные, прочные и поляризованные соединения.

Предполагая, что в основе изучаемых комплексов лежит донорно-акцепторное взаимодействие компонентов, мы попытались, опираясь на дополнительные литературные данные, оценить величину дипольных моментов донорно-акцепторных связей и степень переноса заряда от атома кислорода фосфорильной связи молекулы триалкилфосфата к акцептору – серному ангидриду в комплексах состава 1:1. Дипольный момент комплекса можно представить в виде векторной суммы:

$$\vec{M}_K = \vec{M}_P + \vec{M}_{Pa} + \vec{M}_{SO_2}$$

где M_{Pa} – вектор дипольного момента донорно-акцепторной связи.

Таблица I.

Дипольные моменты триалкилфосфатов (M_P), комплексов триалкилфосфатов и серного ангидрида состава 1:1 (M_K), донорно-акцепторных связей (M_{Pa}), степени переноса заряда (δ); энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) и логарифмы констант равновесия реакций образования комплексов состава 1:1

п/п	Комплекс	M_P	M_K	M_{Pa}	δ	ΔH	ΔS	$lg K_p$
1.	$(C_2H_5O)_3PO \cdot SO_3$	3.08	6.03	3.72	0.455	17.7	40.0	4.23
2.	$(C_3H_7O)_3PO \cdot SO_3$	3.18	6.03	3.72	0.455	16.3	35.0	4.33
3.	$(\text{изо-}C_3H_7O)_3PO \cdot SO_3$	2.85	5.70	3.39	0.415	15.9	35.0	4.09
4.	$(C_4H_9O)_3PO \cdot SO_3$	3.01	6.08	3.77	0.463	17.4	38.0	4.27
5.	$(ClCH_2CH_2O)_3PO \cdot SO_3$	3.08	5.22	2.91	0.357	13.8	23.0	3.94

Принимая дипольный момент донорной части комплекса равным дипольному моменту триалкилфосфата, мы тем самым предполагаем, что молекула триалкилфосфата не претерпевает существенной перестройки при комплексообразовании, что отмечалось ранее ^(2,3) на примере других доноров. Это предположение подтвердили и спектральные исследования комплексов, о которых будет сказано ниже. Направление дипольного момента триалкилфосфатов совпадает с осью симметрии молекулы ⁽⁴⁾. Ди-

полный момент серного ангидрида, имеющего плоскую структуру, равен нулю ⁽⁵⁾. Спектральные исследования показывают, что фрагмент SO_3 в комплексе сохраняет структуру, близкую к той, которую он имел в свободном состоянии. Расположение атомов группы SO_3 в одной плоскости в молекуле твердой п-толуол - сульфокислоты было доказано рентгеноструктурным анализом ⁽⁶⁾. Вместе с этим рентгеноструктурный анализ комплексов $\text{X}_3\text{PO} \cdot \text{SbCl}_5$ ⁽⁷⁻⁹⁾ показал, что угол между вектором \vec{M}_{P} и \vec{M}_{Ga} равен 140° , что почти соответствовало теоретически ожидаемому углу подхода акцептора к донорам типа X_3PO . Все сказанное дает возможность представить следующую схему направления векторов в комплексах триалкилфосфат-серный ангидрид (рис. I).

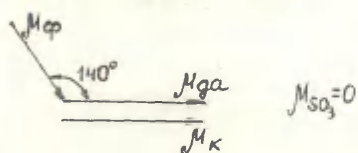


Рис. I. Предполагаемая схема направления векторов дипольных моментов в комплексах триалкилфосфат - серный ангидрид состава 1:1.

Расчет по аддитивной векторной схеме дает значения

$$M_{\text{Ga}} = M_{\text{K}} - M_{\text{P}} \cdot \cos 40^\circ,$$

приведенные в таблице I. В работах ^(8,9) показано также, что в комплексах $\text{X}_3\text{PO} \cdot \text{SbCl}_5$ расстояние $\text{O} \dots \text{Sb}$ практически равно сумме ковалентных радиусов атомов кислорода и

сурьмы. Если длины межмолекулярных связей $\text{S} \dots \text{O}$ (r_{Ga}) в исследуемых комплексах также приравнять сумме ковалентных радиусов атомов кислорода и серы: $r_{\text{Ga}} = 1.04 + 0.66 = 1.7 \text{ \AA}$, то значения степени переноса заряда могут быть вычислены по формуле $\delta = \frac{M_{\text{Ga}}}{e \cdot r_{\text{Ga}}}$ (табл. I), где e - заряд электрона.

Для средних по силе комплексов с переносом заряда до 0.5 и теплотой образования от 4-х до 30 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ Е.И. Гурьяновой с сотрудниками ⁽¹⁰⁾ показана зависимость, характеризующаяся корреляционным уравнением $-\Delta H = 35.3 \delta$. Величины ΔH , вычисленные в соответствии с приведенным уравнением по значениям δ , отличаются от величины ΔH (табл. I), определенных экспериментально, не более, чем на 10%. Кроме этого, полу -

ченные нами термодинамические параметры комплексов состава I:I достаточно хорошо подчиняются уравнению (¹³)

$-\Delta H = -0.337 \Delta S + 3.1$, определяющему соотношение между ΔH и ΔS более чем для 80 комплексных соединений, различающихся по структуре, прочности донорно-акцепторных связей, а также природе донора и акцептора.

Результаты анализа приведенных величин позволяют считать, что сделанные нами допущения при расчете $M_{\text{дв}}$ и δ правильно отражают природу процесса образования комплексов триалкилфосфат-серный ангидрид состава I:I.

Величины δ , близкие к 0.5 характеризуют изучаемые комплексы как средние по силе, стабилизация которых обусловлена главным образом переносом заряда. Для комплексов соединений X_3PO с различными акцепторами предполагались крайне поляризованные структуры с семиполярной связью для фосфорильной группы $X_3P^+ - O - A^-$ (I), где A - акцептор (^{9,11,12}). Полученные результаты позволяют считать наиболее вероятной для комплексов SO_3 -триалкилфосфат структуру типа $(AlkO)_3P=O \dots SO_3$ (II). Для комплексных соединений типа I степень переноса заряда была бы близка или равна 1, а энтальпия образования близка или равна величине $35.3 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ или могла бы превышать последнюю в результате дополнительной стабилизации комплекса, благодаря электростатическому взаимодействию частиц X_3P^+O и A^- . Предположение такой структуры противоречит полученным нами экспериментальным значениям ΔH .

Таким образом, проведенное нами исследование комплексов SO_3 -триалкилфосфат состава I:I показывает, что они являются соединениями донорно-акцепторного типа и подчиняются общим закономерностям процесса образования донорно-акцепторных связей, что ранее не было предметом исследования.

С целью получения дополнительной информации о структуре комплексов были сняты инфракрасные спектры поглощения комплекса трибутилфосфат-серный ангидрид состава I:I в растворе CCl_4 . При этом наблюдалось необычное смещение максимумов полосы поглощения связи PO , характерных для трибутилфосфата, с 1286 см^{-1} и 1282 см^{-1} до 1340 см^{-1} в комплексе. Такое же смещение полосы поглощения связи $P=O$ в сторону более высо-

ких частот наблюдалось Турбаком (¹⁴) для комплекса триэтилфосфата и серного ангидрида. Характер новой полосы поглощения (1340 см^{-1}) может быть объяснен наложением двух полос поглощения с очень близкими максимумами, а именно, полосы поглощения связи P=O трибутилфосфата и полосы поглощения серного ангидрида, связанных в комплексе. Незначительное смещение полосы поглощения серного ангидрида (1385 см^{-1}), характерной для свободной молекулы, в сторону более низких частот в комплексе (1340 см^{-1}) служит подтверждением высказанного выше предположения о сохранении плоской конфигурации или незначительном ее искажении для фрагмента SO_2 в комплексе.

Повышение частоты колебания связи P=O на 60 см^{-1} в процессе комплексообразования является, по-видимому, следствием кинематического эффекта. Кинематический эффект, как отмечалось в работе Ф.Коттона с сотр. (¹⁵), стремится увеличить частоту поглощения связи P=O на $50\text{--}150\text{ см}^{-1}$ в процессах комплексообразования соединений типа OPX_3 с катионами переходных металлов. Наблюдаемое аналогичное явление в нашем случае свидетельствует о том, что в процессе комплексообразования не происходит уменьшения порядка связи P=O , а также уменьшения силовой постоянной связи $\text{K}_{\text{P=O}}$, т.е. $\text{P}_{\pi}-\text{d}_{\pi}$ сопряжение между атомом фосфора и кислорода связи P=O не изменяется. Это свидетельствует о правильности допущений при расчете дипольных моментов комплексов и донорно-акцепторных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т.И.Воропаева, Б.В.Пассет, В.Г.Маташкин, *ЖОХ*, в печати.
2. Е.Н.Гурьянова с сотр. *Усп. химии*, 37, 1981 (1968); *ЖОХ*, 36, 1157, 1822 (1966); 38, 1983 (1968).
3. Е.Н.Гурьянова, И.П.Гольдштейн, И.П.Ромм, Донорно-акцепторная связь, "Химия", М., 1973.
4. J. Giellespie, A. Robinson, *Canad. J. Chem.*, 39, 2189 (1961).
5. A. Smits, J. F. Moerman, J. C. Pathuis, *Zeitschrift für phys. chem* B 35, 60, 1937.

6. D. Dexter, *Z. Kristallogr.*, 134, 350 (1971).
7. L. Lindqvist, C. A. Branden, *Acta Chem. Scand.*,
12, 134, 1958.
8. C. A. Branden, L. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.*,
15, 167, 1961.
9. C. A. Branden, L. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.*,
17, 353, 1963.
10. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, *ЖОХ*, 32, 12, 1962.
11. J. Frazer, W. Gerrard, J. K. Pater, *J. Chem. Soc.*,
1960, 726.
12. T. Gramstad, W. J. Fuglevik, *Acta Chem. Scand.*,
16, 2368 (1962).
13. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Э. С. Щербакова, *ЖОХ*, 40, 183
(1970).
14. A. F. Furbak, J. R. Livingston, *Ind. Eng. Prod. Res. Develop.*,
2, 229 (1963).
15. F. A. Cotton, R. D. Barnes, E. Bannister, *J. Chem. Soc.*,
1960, 2199.

Ленинградский
химико-фармацевтический институт,
197022, Ленинград, ул. проф. Попова, д. 14

ОСНОВНОСТЬ ЦИАНАМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

М.Пейпс, В.О.Пихл, И.А.Коппель

Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского госуниверситета, г.Тарту, Эст. ССР

Поступило 10 июня 1976 г.

Спектрофотометрическим методом определено значение pK_a для цианамидов в воде. Учитывая результаты этой работы, вновь вычислен фактор затухания индукционного эффекта $Z_{CH_2}^*$ для серии pK_a алифатических первичных аминов. Высказано предположение, что протонирование цианамидов протекает по аминогруппе.

Единственная известная нам оценка основности цианамидов ($pK_a = 1,1$) в воде принадлежит Солоуэй и Липшицу¹. Однако, некоторые результаты работы Стивенсона и Уильямсона² косвенно указывают на весьма вероятную ошибочность* опубликованной Солоуэй и Липшицом величины pK_a цианамидов.

Тем не менее, приведенная Солоуэй и Липшицом величина pK_a нередко используется авторами разных работ, посвященных изучению зависимости основности аминов от их строения^{3,4}.

В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка дополнительной экспериментальной проверки величины pK_a этого соединения.

* Авторы показали², например, что величина pK_a для близкого к H_2NCN соединения Et_2NCN переоценена Солоуэем и Липшицем почти на 3 единицы pK_a .

Экспериментальная часть.

Цианамид синтезировали взаимодействием тиокарбамида с желтым HgO в среде водного этилового эфира⁵. Полученный продукт перекристаллизовывали из абс. этилового эфира (т.пл. 42°C) и сублимировали в вакууме (т.пл. 45°C). Для определения pK_a цианамида применялась спектрофотометрическая методика^{6,7}. УФ спектры нейтрального, частично протонированного и полностью протонированного основания снимались в водных растворах хлорной кислоты. Все измерения производились на спектрофотометре Hitachi EPS-3T в области длин волн 190–250 нм. В исследуемой кювете находился раствор H_2NCN (0,002–0,004 моль/л) в водной хлорной кислоте (0,086 – 58,33 % по весу), компенсационная кювета была заполнена водной хлорной кислотой той же концентрации, что и в исследуемой кювете.

Растворы HClO_4 приготавливались весовым способом из 58,33-процентной водной хлорной кислоты. Концентрацию последней определили титриметрически, согласно методике, описанной в⁸.

Измерения оптических плотностей растворов проводились при 9 различных аналитических длинах волн (204, 206, 208, 210, 212, 214, 216, 218 и 220 нм). Коэффициент экстинкции полностью непротонированной (основной) формы H_2NCN ϵ_B определяли при концентрациях HClO_4 ниже 1 %, а коэффициент экстинкции протонированного основания ϵ_{BH^+} – в растворах с концентрацией HClO_4 выше 50,3%.

На рис. 1 приведена зависимость от λ величин $\epsilon = D/c_1$ (D – оптическая плотность раствора с концентрацией c_1 при длине волны λ), вычисленных при различных аналитических длинах волн λ и концентрациях кислоты.

На рис. 2 представлена зависимость ($\lambda = 212$ нм) от функции кислотности (H_A) среды. На основе данных, приведенных на рис. 1, для различных концентраций HClO_4 , при каждой использованной аналитической длине волны, вычислялись индикаторные отношения $I_\lambda = (\epsilon_B - \epsilon_\lambda) / (\epsilon_\lambda - \epsilon_{\text{BH}^+})$, усредненные значения которых I , вместе с их среднеквадратичными погрешностями, приведены в табл. I.

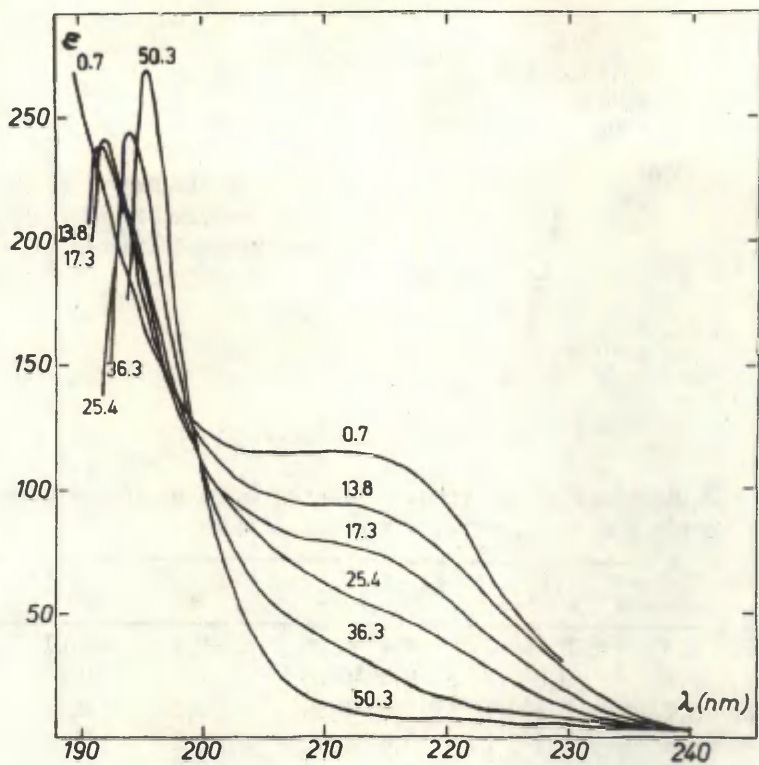


Рис. I. Зависимость величин $\epsilon = D/C_1$ от длин волн λ и концентрации кислоты. Цифры у кривых указывают процентную концентрацию HClO_4 .

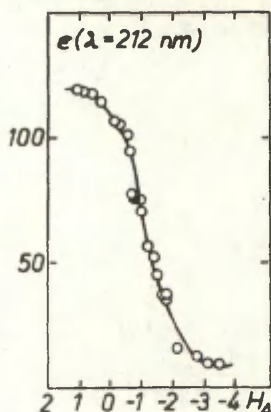


Рис. 2. Зависимость
($\lambda = 212$ нм) от функ-
ции кислотности (H_A) вод-
ной хлорной кислоты.

Таблица I
Усредненные индикаторные отношения I для растворов циан-
амида в водных растворах хлорной кислоты.

№	Процент кислоты	$I \pm S_I$	$\log I \pm S_{\log I}$	$-H_A^9$	$-H_O^7$
I.	4,97	$29,8 \pm 4,0$	$1,47 \pm 0,06$	-0,1	-0,01
2.	8,93	$9,0 \pm 0,5$	$0,95 \pm 0,03$	0,3	0,3
3.	10,1	$6,9 \pm 0,7$	$0,84 \pm 0,04$	0,35	0,35
4.	13,8	$3,2 \pm 0,2$	$0,51 \pm 0,03$	0,6	0,6
5.	15,6	$3,8 \pm 0,4$	$0,58 \pm 0,05$	0,7	0,7
6.	17,3	$1,48 \pm 0,07$	$0,17 \pm 0,02$	0,8	0,8
7.	18,7	$1,59 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,08$	0,9	0,9
8.	20,4	$1,39 \pm 0,09$	$0,14 \pm 0,03$	0,95	1,0
9.	22,2	$1,55 \pm 0,15$	$0,19 \pm 0,04$	1,1	1,1
10.	23,7	$0,82 \pm 0,06$	$-0,06 \pm 0,03$	1,2	1,2
11.	25,4	$0,79 \pm 0,08$	$-0,10 \pm 0,04$	1,27	1,35
12.	27,0	$0,73 \pm 0,07$	$-0,14 \pm 0,04$	1,35	1,40
13.	30,1	$0,60 \pm 0,07$	$-0,22 \pm 0,05$	1,50	1,62
14.	33,4	$0,36 \pm 0,04$	$-0,44 \pm 0,05$	1,65	1,80
15.	36,3	$0,31 \pm 0,03$	$-0,51 \pm 0,04$	1,80	2,08

Известно^{6,7}, что для разбавленных растворов кислот (область применимости шкалы рН) соблюдается соотношение:

$$pK = pH + \log I \quad (1)$$

В сильноокислых растворах минеральных кислот (область применимости функций кислотности, напр., H_O , H_A и т.д.) уравнение (I) для вычисления рК основания данного типа в простейшем случае переписывается в виде:

$$pK = H_1 + \log I \quad (2)$$

где H_1 — функция кислотности для данного типа индикаторов.

Видно, что в рамках этого уравнения представление экспериментальных данных в координатах $\log I$ от H_1 должно привести к линейной зависимости с наклоном прямой -1 и отрезком ординаты, численно равной величине рК исследуемого основания.

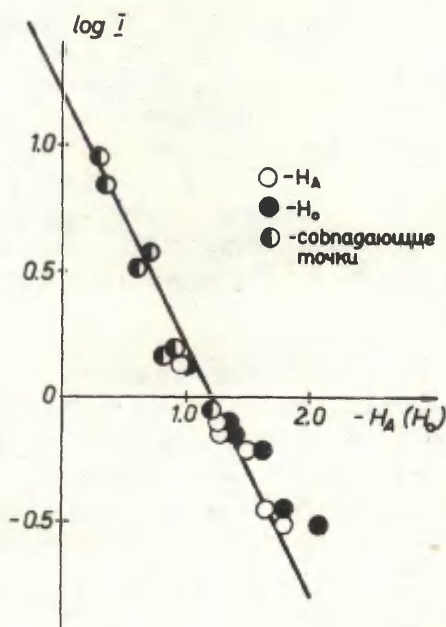


Рис.3. Зависимость $\log I$ от функций кислотности H_A и H_O . Данные взяты из табл. I.

Зависимость $\log I$ от H_1 (H_A и H_O) приведена на рис. 3 и представлена в виде следующих уравнений:

$$\log I = -1,20 \pm 0,06 + (1,01 \pm 0,05)H_A \quad (3)$$

$$r = 0,982, \quad s = 0,11, \quad \text{в\%} = 5,5$$

и $\log I = -1,15 \pm 0,08 - (0,90 \pm 0,07)H_O \quad (4)$

$$r = 0,965, \quad s = 0,15, \quad \text{в\%} = 7,0$$

Видно, что в пределах их комбинированных погрешностей, параметры этих двух уравнений практически совпадают. Учитывая совпадающее с теоретическим значение наклона и несколько лучшую корреляцию, следует, видимо, принимать для pK_a H_2NCSN величину $-1,2$, из уравнения (3), что существенно отличается от определенной Солоуэй и Липшицом¹ значения. С другой стороны, $pK_a = -1,2$ гораздо лучше согласуется с величиной $pK_a = -2,0$, найденной в работе² для Et_2NCSN .

Обсуждение результатов.

Поскольку в серии первичных аминов $X(CH_2)_nNH_2$ цианамиду соответствует отдаленная точка на прямой в координатах $pK_{n+1} - pK_n$ ^{4,10}, то в свете полученного выше уточненного значения pK_a для этого соединения представляет интерес пересчитать значения фактора затухания индукционного эффекта $Z_{CH_2}^*$.

Статистическая обработка существующих литературных данных (за исключением pK_a для H_2NCSN использовались табулированные в работе¹⁰ значения pK_a) в рамках уравнения

$$pK_{n+1} = Z_{CH_2}^* pK_n + (pK_{n+1}^0 - Z_{CH_2}^* pK_n^0) \quad (5)$$

где K_{n+1} и K_n — константы основности для соединения с $n+1$ и n метиленовыми звеньями между заместителем и реакционным центром, K_{n+1}^0 и K_n^0 — то же для стандартного заместителя, приводит (учтены данные для следующих заместителей: $X=H$: $n=1,2$; C_6H_5 : $n=1,2,3,4$; OH : $n=2,3$; OCH_3 : $n=1,2$; $COOR$: $n=1,2,3$; COO^- : $n=1,2,3$; NH_3^+ : $n=2,3,4$) к следующим результатам (см. рис. 4):

$$pK_{n+1} = (0,457 \pm 0,014)pK_n + 5,64 \pm 0,13 \quad (5a)$$

$$r = 0,993, \quad s = 0,16, \quad \text{в\%} = 3,0$$

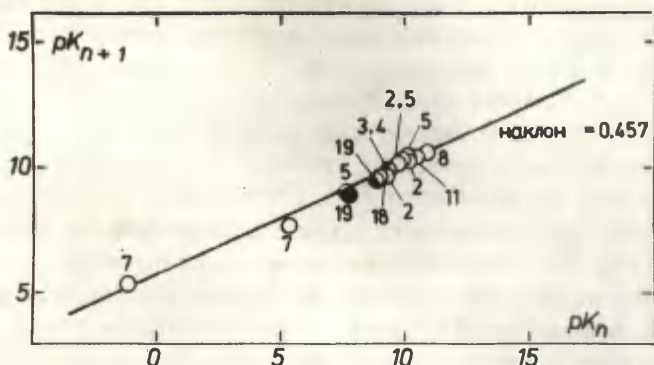


Рис.4. Зависимость величин pK_{n+1} от pK_n для серии кислотной диссоциации замещенных ионов аммония $X(CH_2)_nNH_3^+$ в воде при $25^\circ C$. Нумерация точек соответствует табл. из работы ¹⁰. Заполненные точки соответствуют заряженным заместителям. (Учтена электростатическая поправка ¹⁰). Точки с одинаковыми порядковыми номерами соответствуют разным значениям n .

Пренебрегая эффектом полиметиленовой цепи и принимая $pK_{n+1}^0 = pK_n^0 = pK^0$, можно вычислить абсолютное начало отсчета эффектов строения ¹². Из отрезков ординаты уравнений (5) и (5а) следует, что $pK^0 = 10,39$, что в пределах стандартной ошибки корреляции незначимо отличается от pK_a для метиламина (10,62). В пользу метильной группы как естественно-го стандарта отсчета говорит также однопараметровая корреляция pK_a алифатических аминов XNH_2 ($n = 0$) для $X = CH_3, CN, NH_3^+, NH_2, OCH_3, OH$ и H :

$$pK_a = (-3,50 \pm 0,23) \sigma^*(X) + (10,53 \pm 0,41) \\ r = 0,990, \quad s = 0,66, \quad s\% = 5,6$$

Следовательно, $Z_{CH_2}^* = 0,457^{\ddagger}$, что существенно отличается от величины $0,552-0,560^{3,4}$, найденной с использованием

[†] Эта величина практически не зависит от учета или исключения из исследуемой серии заряженных заместителей (NH_3^+, COO^-), для которых учитывались электростатические поправки. Величина $Z_{CH_2}^*$, вычисленная без учета этих двух заместителей равна $0,455 \pm 0,02$.

$pK_a(H_2NCN) = 1,1$. С другой стороны, найденная в настоящей работе $Z_{CH_2}^*$ практически совпадает с величиной 0,45–0,47, найденной С.В.Богатковым с сотр. II из серии $X(CH_2)_nNH_2$ (не используя точку для цианмида) и В.А.Пальмом¹² из серии $CN(CH_2)_nEt_2$ (с учетом точки для $n = 0$) $Z_{CH_2}^* = 0,475$.

Следует также отметить, что найденное в настоящей работе значение pK_a цианмида хорошо подчиняется предложенному в работе¹³ корреляционному уравнению, описывающему зависимость pK_a ⁹² алифатических аминов от их строения.

Совокупность этих фактов заставляет считать, что протонирование цианмида происходит по аминогруппе.

Любопытно отметить также факт, что в ФЭ спектре H_2NCN первая полоса идентифицирована¹⁴ как принадлежащая ионизации неподеленной пары аминогруппы.

Литература.

1. S.Soloway, A.Lipschitz, J.Org.Chem., **23**, 613 (1958).
2. G.W.Stevenson, D.Williamson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5943 (1958).
3. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Реакц.способн. орган.соедин., **10**, вып.2(36), 497 (1973).
4. В.М.Нуммерт, В.А.Пальм, И.К.Уудам, там же, **12**, вып.2(44), 449 (1975).
5. A.Hantsch, Liebigs Ann., **331**, 282 (1904).
6. А.Альберт, Е.Сергент, Константы ионизации кислот и оснований, Химия, М.—Л., 1964.
7. L.P.Hammett, Physical Organic Chemistry, 2nd Edition, McGraw Hill, New York, 1970.
8. А.К.Бабоко, И.В.Пятницкий, Количественный анализ, М., 1956.
9. K.Yates, H.Wai, G.Welch, R.A.McClelland, J. Am. Chem. Soc., **95**, 418 (1973).
10. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Реакц.способн. орган.соедин., **11**, вып.1(39), 99 (1974).

- II. С.В.Богатков, Е.Я.Борисова, Г.Р.Калинина, Т.Д.Соколова, Реакц.способн.орг.соедин., 5, вып.3(17), 793 (1968).
- 12. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Л., Химия, 1967.
- 13. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, Реакц.способн.орг.соедин., II, вып.4(42), 985 (1975).
- 14. H.Stafast, H.Bock, Chem.Ber., 107, 1882 (1974).

ОСНОВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АМИНОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

М.Пейпс, Ю.Б.Коппель, В.О.Пихл, И.А.Коппель

Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского государственного университета, г.Тарту, Эст. ССР.

Поступило 15 июня 1976 г.

В среде ацетонитрила определены pK_{BH^+} основности некоторых алифатических аминов, содержащих электроотрицательные заместители. Для измерения pK_{BH^+} относительно сильных оснований ($pK_a \geq 4$ в воде) использовалась, в основном, потенциометрическая методика.

Константы основности более слабых оснований определены путем сочетания потенциометрической и спектрофотометрической методик.

На основе полученных в этой работе и взятых из литературы данных проведен анализ зависимости pK_{BH^+} аминов $R_1R_2R_3N$ от их строения в рамках уравнения $pK_{BH^+} = pK_{BH^+}^* + \rho^* \sum \sigma_i^* + h \Delta n$ (I), где σ^* — индукционная постоянная Тафта, Δn — параметр, зависящий от типа исследуемого амина (первичный, вторичный, третичный или аммиак).

Найдено, что в то время как абсолютные значения pK_{BH^+} в воде и ацетонитриле значительно (на 5–8 порядков величины) различаются, параметры чувствительности реакционной серии к эффектам строения (ρ^* и h) имеют в этих средах вполне сравнимые значения.

В рамках модифицированного σ^* - ρ^* подхода Тафта, чувствительность основности алифатических аминов к индукционному влиянию заместителей изменяется существенно при переходе от

воды в газовую фазу^I. Нередко, такое изменение связывают исчезновением специфической сольватации реакционного центра (например, NH_3^+ -группы) при замене воды на газовую фазу^{I-6}. Ряд авторов предполагает также существенную роль изменения диэлектрических свойств растворителя в качестве единственного или одного из факторов, влияющих на относительную реакционную способность аминов^{7,8}. Как правило, диполярные апротонные растворители обладают сольватационными свойствами (электрофильность и нуклеофильность, диэлектрические характеристики), промежуточными между водой и газовой фазой. Благодаря, в основном, работам Коутци и Кольтгоффа с сотр.⁹⁻¹⁴ особенно подробно изучено равновесие протонирования различных оснований (в частности, аминов) в ацетонитриле. Коутци сделана также попытка^{10,11} изучения влияния строения аминов на их основность в этом растворителе. Однако, в основном, рассматривались алифатические амины, содержащие алкильные заместители. Диапазон изменения их протоноакцепторных свойств невелик (около 3 единиц pK_{BH^+}) и, поэтому, трудно привести достаточно адекватное сравнение полученных данных с результатами для воды. Отчасти для восполнения этого пробела, в настоящей работе была предпринята попытка расширения шкалы основности алифатических аминов в среде ацетонитрила, в основном за счет соединений, содержащих в качестве заместителя электроотрицательные группы.

Для определения pK_{BH^+} большинства изученных в настоящей работе аминов использовалась потенциометрическая методика Коутци и Падманабхана^{10,11}: pK_{BH^+} особенно слабых оснований (CNNH_2 , $\text{H}_3\text{N}^+\text{NNH}_2$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$) измерены, комбинируя потенциометрические и спектрофотометрические измерения^{13,14}.

Экспериментальная часть.

Реагенты: Очистку ацетонитрила ("Rein") проводили согласно методике, описанной в работах^{13,15}. Температура кипения $81,5^\circ\text{C}$ (760 мм), $n_D^{20} = 1,3460$, удельная электропроводность $\kappa = 1,8 \times 10^{-7}$ $\frac{\Omega \cdot \text{cm}}{\text{cm}^{-1}}$.
o-Нитроанилин, перекристаллизован из этанола, т.пл. $70-71^\circ$.

Триэтиламин (ч.д.а.) ректифицировали, т.кип. $89,5^{\circ}$ (760 мм). Пиридин марки х.ч. очищали перегонкой (т.кип. $116,3^{\circ}$, 760 мм) после длительной обработки с КОН.

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ и $\text{CNCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (Aldrich) использовались без дополнительной очистки.

CH_3ONH_2 и $\text{CH}_3\text{ONHCH}_3$ получали из соответствующих гидроксидов (Aldrich) обработкой концентрированным раствором КОН¹⁶; т.кип., соответственно, $48,0$ и $42,1^{\circ}\text{C}$ (760 мм).

Гидразин получили согласно методике, описанной Брауном и Уэльшом¹⁷. Полученный продукт перегоняли при атмосферном давлении, отбирали среднюю фракцию.

Трибензиламин перекристаллизован из этанола, т.пл. $91,5^{\circ}$.

Цианамид — использовался тот же препарат, что и в работе¹⁸, т.пл. 45° .

Перхлорат тетраэтиламмония приготавливали согласно методике Кольхоффа и Коутца¹⁹.

$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$ синтезировали согласно методике²⁰. Т.пл. сублимированного в вакууме (80°C , 2×10^{-3} мм) продукта 63°C ; результаты элементарного анализа: С $61,7\%$ (теорет. $61,3$), Н $6,91$ ($6,86$), N $31,4$ ($31,8$).

В качестве титранта использовали свежеприготовленный раствор HClO_4 в ацетонитриле^{21,22}: к $71,6\%$ водной хлорной кислоте при охлаждении добавили уксусный ангидрид, полученный раствор разбавляли ледяной уксусной кислотой до $0,5$ N концентрации. Концентрацию HClO_4 определяли титрованием КН-фталатом (индикатор — кристаллфиолетовый). Растворы HClO_4 в CH_3CN ($(2-5) \times 10^{-3}$ M) приготавливались из соответствующих растворов в ледяной уксусной кислоте.

Потенциометрическая методика.

Использовали рН-метр марки рН-262, перестроенный в милливольтметр (диапазон шкалы от -400 до 1000 mV). В качестве измерительных электродов использовались обычные стеклянные электроды марки Radiometer G 2222В и НСТ. После измерений электрод промывали безводным этанолом и сушили феном. Измерительный электрод держали в ацетонитриле.

Электродом сравнения служил Ag ($0,01N$ $AgNO_3$ в CH_3CN) электрод, присоединенный к исследуемому раствору через U-образный мостик, наполненный $0,1N$ тетраэтиламмоний перхлоратом. Через исследуемый раствор и над его поверхностью продували высушенный аскаритом аргон. Ячейку термостатировали при $25,0 \pm 0,05^\circ C$. Титрант добавлялся из микробюретки (1 мл). Для достижения постоянного значения потенциала электрода требовалось от 3-5 (низкие pH) до 15-20 (высокие значения pH) минут.

Для предотвращения осложняющего влияния гомогонизации IO, II, I_4 работа велась в разбавленных растворах ($(2-8) \cdot 10^{-4} M$) аминов, концентрация титранта колебалась в интервале $10^{-3} - 10^{-2} M$. Для создания постоянной ионной силы (около $5 \cdot 10^{-3} M$) использовали $(C_2H_5)_4NClO_4$. Во всех без исключения случаях в ходе потенциометрического титрования получались кривые титрования, эквивалентная точка которых совпадает с предсказанной на основе стехиометрии реакции.

Некоторые кривые титрования приведены на рис. I, результаты типичного опыта приведены в таблице I.

Таблица I

Потенциометрическое титрование $0,00041 M$ пиридина $0,0055 M$ раствором $HClO_4$ в среде CH_3CN при $25^\circ C$. $[(C_2H_5)_4NClO_4] = 0,0782 M$, $-\log f_{BH^+} = 0,42$; $pK_{BH^+} = 12,33^{10}$.

	V (мл $HClO_4$)	E (mV)	log I	p _{aH}
I.	0,0	-78	-	-
2.	0,05	-42	-1,13	13,88
3.	0,10	-28	-0,80	13,55
4.	0,15	-15	-0,59	13,33
5.	0,20	-5	-0,42	13,17
6.	0,25	4	-0,281	13,03
7.	0,30	14	-0,153	12,90
8.	0,35	21	-0,033	12,78
9.	0,40	28	0,087	12,66
10.	0,45	38	0,210	12,54
11.	0,50	46	0,343	12,41
12.	0,55	56	0,49	12,26
13.	0,60	69	0,67	12,08
14.	0,65	94	0,93	11,82
15.	0,70	154	1,41	11,34

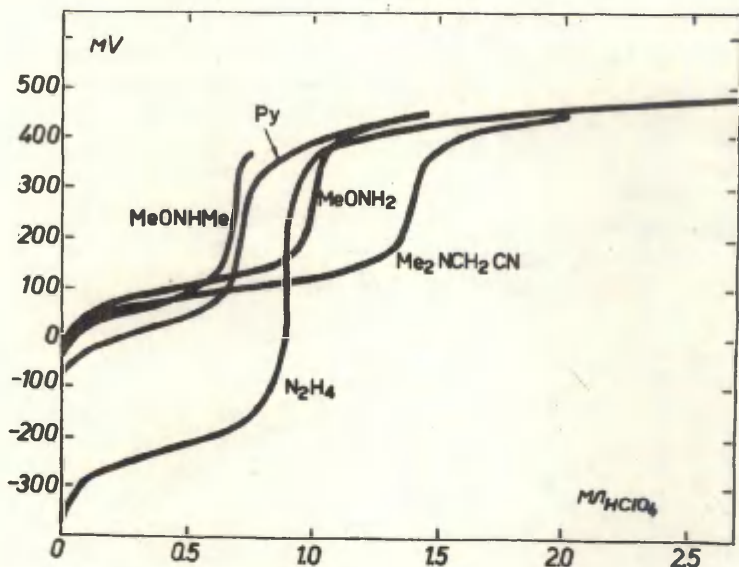


Рис. 1. Потенциометрическое титрование некоторых аминов в среде CH_3CN . Титрант - раствор HClO_4 в CH_3CN , температура 25°C .

Калибровку стеклянного электрода проводили, используя в качестве опорных точек pK_{BH^+} для о-нитроанилина ($4,85^{13}$), пиридина ($12,33^{10}$) и триэтиламина ($18,46^{10}$).

Наклон калибровочной прямой (см. рис. 2) в координатах $E(\text{mV}) - \text{p}_a\text{H}$

$$\text{p}_a\text{H} = -\log a_{\text{H}^+}; a_{\text{H}^+} = \frac{[\text{BH}^+] \cdot f_{\text{BH}^+}}{[\text{B}] \cdot f_{\text{B}} \cdot K_{\text{BH}^+}};$$

где $[B]$ и $[BH^+]$ — концентрации нейтрального и протонированного форм основания, f_B и f_{BH^+} их коэффициенты активности*, в пределах ошибок измерения неотличим от теоретической (59,1). Наблюдали также небольшой (10–20 мВ) дрейф калибровочной прямой по Е-оси (при постоянстве наклона прямой). Такой же сдвиг имеет место для образцов ацетонитрила различного приготовления.

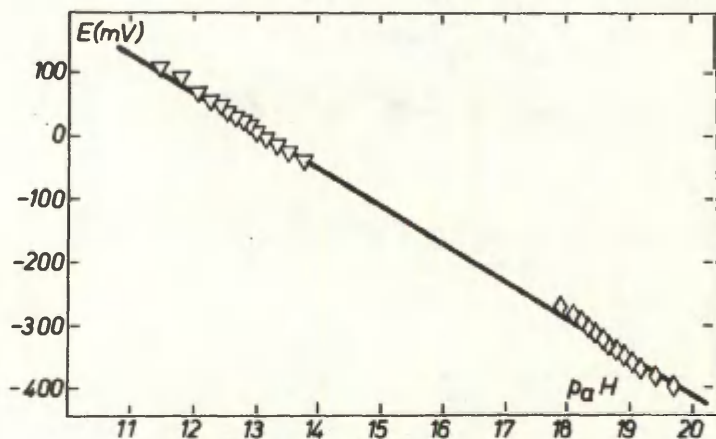


Рис. 2. Калибровка стеклянного электрода в среде ацетонитрила. В качестве стандартного основания использован пиридин (Δ) и триэтиламин (\diamond).

* Величины $\log f_{BH^+}$ вычислены формально на основе значений ионной силы I раствора, используя уравнение Дебая-Хюккеля для среды ацетонитрила в виде: $-\log f_{BH^+} = 1,5\sqrt{I}$.

Коэффициент активности нейтральной формы основания f_B принят равный единице.

Соответствующая проверка показала, что в случае всех изученных оснований откладывание электродного потенциала E от $\log \frac{[BH^+]}{[B]}$, при варьировании индикаторного отношения $[BH^+]/[B]$ от 0,1 до 3, также приводит к наклонам прямой, близким к теоретическим.

На основе кривых титрования и результатов калибровки стеклянного электрода вычислялись величины pK_{BH^+} исследуемых аминов:

$$pK_{BH^+} = p_aH - \log \frac{[B]}{[BH^+]} - \log f_{BH^+} \quad (2)$$

Вычисленные для различных соотношений $[B]/[BH^+]$ величины pK_{BH^+} совпадают в пределах погрешностей определения. Для каждого амина титрование повторялось 3-4 раза, из средних величин индивидуальных измерений, в свою очередь, вычислялись средние арифметические значения pK_{BH^+} .

Полученные для различных аминов значения pK_{BH^+} (обозначаемые ниже через pK_{BH^+}) представлены в таблице 2.

Таблица 2

pK_{BH^+} для некоторых алифатических аминов в ацетонитриле. П - потенциметрическое титрование, ПС - комбинация потенциметрической и спектрофотометрической методик.

Амин	pK_{BH^+}	Примечания
I	2	3
1. $N(CH_2C_6H_5)_3$	$12,85 \pm 0,14$	П; $[B] = (2-6) \times 10^{-4}$; $[Et_4NClO_4] = (2-6) \times 10^{-4}$
2. $CNCH_2N(CH_3)_2$	$11,43 \pm 0,05$	П; $[B] = 7,7 \times 10^{-4}$; $[Et_4NClO_4] = 3 \times 10^{-3}$
3. CH_3ONH_2	$10,97 \pm 0,04$	П; $[B] = (3-7) \times 10^{-4}$; $[Et_4NClO_4] = (2-3) \times 10^{-3}$
4. CH_3ONHCH_3	$11,58 \pm 0,02$	П; $[B] = (4-7) \times 10^{-4}$; $[Et_4NClO_4] = (2-4) \times 10^{-3}$
5. $CF_3CH_2NH_2$	$11,81 \pm 0,04$	П; $[B] = 4 \times 10^{-4}$; $[Et_4NClO_4] = 1,6 \times 10^{-2}$

1	2	3
6. H_2NNH_2	$16,48 \pm 0,02$	П, С; $[\text{B}] = 5 \times 10^{-4}$; $[\text{Et}_4\text{NClO}_4] = 1,3 \times 10^{-3}$
7. H_3NNH_2^+ ^а	$2,78 \pm 0,06$	ПС ; $7,38^{\text{Д}}$; $\epsilon_{\text{BH}^+} = 809 \pm 7$; 8×10^{-4} ; $[\text{B}] < 1 \times 10^{-3}$; $[\text{Et}_4\text{NClO}_4] = 4 \times 10^{-3}$
8. CNNH_2	$4,01 \pm 0,07$	ПС ; $[\text{B}] = (5-8) \times 10^{-4}$; $[\text{Et}_4\text{NClO}_4] = 3 \times 10^{-3}$
9. $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$ ^б	$6,1 \pm 0,1$	ПС ; $[\text{B}] = (2-3) \times 10^{-4}$; $[\text{Et}_4\text{NClO}_4] = 4 \times 10^{-3}$
10. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$(12,33)^{\text{В}}$	П ; $[\text{B}] = (4-8) \times 10^{-4}$; $[\text{Et}_4\text{NClO}_4] = (3-11) \times 10^{-3}$
11. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$(18,46)^{\text{В}}$	П ; $[\text{B}] = 3 \times 10^{-4}$; $[\text{Et}_4\text{NClO}_4] = 1,6 \times 10^{-3}$
12. $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$(4,85)^{\text{Г}}$	ПС ; $[\text{B}] = (0,8-7) \times 10^{-4}$; $[\text{Et}_4\text{NClO}_4] = 4 \times 10^{-3}$

^а Спектрофотометрические измерения проводились при $\lambda = 222 \text{ нм}$.

^б Спектрофотометрические измерения проведены при $\lambda = 194 \text{ нм}$.

^в Литературное значение¹⁰ pK_{BH^+} . Это основание использовалось для калибрования стеклянного электрода в среде CH_3CN .

^г Литературное значение¹³ pK_{BH^+} . Это основание использовалось для калибрования стеклянного электрода в среде CH_3CN .

^д pK_{BH^+} с учетом электростатической поправки.

Комбинирование потенциометрической и спектрофотометрической методик.

В среде ацетонитрила потенциометрическая методика непригодна^{12,23} для определения pK_{BH^+} оснований, значения pK_{a} которых в воде ниже 4. В целях определения индикаторного отношения $I = [\text{B}]/[\text{BH}^+]$ для таких слабых оснований использовался спектрофотометрический метод:

$$I_1 = (\varepsilon_B - \varepsilon_1) / (\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{BH}^+}) \quad , \quad (3)$$

где ε_B — коэффициент погашения нейтрального основания,
 $\varepsilon_{\text{BH}^+}$ — коэффициент погашения протонированной формы основания,

ε_1 — коэффициент погашения частично протонированной формы основания.

Комбинируя спектрофотометрическое определение I_1 с потенциометрическим измерением pH этих же растворов и проводя калибрование стеклянного электрода в соответствующей области pH, пользуясь при этом известными литературными стандартами¹³, можно из соотношения (2) вычислить значения pK_{BH^+} .

Стандартным индикатором для калибрования электрода в настоящей работе был использован о-нитроанилин, pK_{BH^+} которого (4,85) определен Кольтгоффом с сотр.¹³ Индикаторные отношения I_1 для этого стандартного соединения определены, используя значения молярных коэффициентов погашения при 400 нм. Все спектрофотометрические измерения выполнены на спектрофотометре "Hitachi" EPS-3T при 25°C. Во всех случаях в компенсационной кювете находился раствор HClO_4 той же концентрации, что и в исследуемой кювете.

Комбинированным методом измерены в CH_3CN pK_{BH^+} трех слабых оснований — цианамид ($\text{pK}_{\text{a}(\text{H}_2\text{O})} = 1,2^{18}$), H_3NNH_2 (вторая ступень ионизации гидразина; $\text{pK}_{\text{a}} = -0,88^{24}$) и $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$ ($\text{pK}_{\text{a}(\text{H}_2\text{O})} = 1,1^{20}$).

Осложнения возникали с определением pK_{BH^+} цианамид в среде CH_3CN . Было установлено, что в отличие от водных растворов H_2NCN *¹⁸, оптическая плотность (при $\lambda = 193,5 \text{ нм}$)

* В литературе²⁰ имеются сведения об изменении оптической плотности растворов $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCN}$ даже в водной хлористоводородной кислоте. Возможно, эта неустойчивость кислых растворов указанных нитрилов связана с наличием кислотнокаталитически инициированной побочной реакции, напр., полимеризации, сольволиза и т.д.

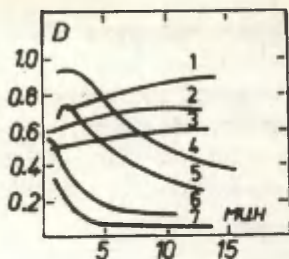


Рис.3. Зависимость от времени оптических плотностей растворов H_2NCN в среде HClO_4 при различных концентрациях HClO_4 . Цифры у кривых указывают на процентную концентрацию HClO_4 в водной хлорной кислоте: 1- 0,0002; 2- 0,010; 3- 0,015; 4- 0,25; 5- 0,33; 6- 3,99; 7- 8,66 процент HClO_4 .

даже слабых растворов цианмида в CH_3CN существенно изменяется во времени (рис. 3). Лишь при весьма низких концентрациях HClO_4 (0,002-0,015%) оказалось возможным надежная экстраполяция значений оптической кислотности к моменту времени $\tau = 0$. В связи с этим оказалось невозможным определение коэффициента погашения протонированной формы ϵ_{BH^+} , а следовательно, и применение метода определения pK_{BH^+} , основанного на определении коэффициентов погашения предельных форм основания. Поэтому в настоящей работе для определения pK_{BH^+} этого соединения был применен метод, не требующий обязательного знания коэффициентов погашения предельных форм основания.

Пусть для j -го опыта

$$K_{\text{BH}^+} = a_{\text{H}^+}(j) (\epsilon_{\text{BH}^+} - \epsilon_j) / (\epsilon_j - \epsilon_{\text{B}}), \quad (4)$$

где ϵ_j - коэффициент экстинкции для раствора, состоящего из смесей протонированного и непротонированного форм.

Последнее выражение может быть преобразовано к виду:

$$a_{\text{H}^+}(j) \epsilon_j = K_{\text{BH}^+} \epsilon_{\text{B}} + \epsilon_{\text{BH}^+} a_{\text{H}^+}(j) - K_{\text{BH}^+} \epsilon_j \quad (5)$$

Из уравнения (5) можно найти искомые параметры K_{BH^+} и ϵ_{BH^+} обрабатывая экспериментальные данные методом наименьших квадратов в двухпараметровой зависимости

$$y = a_0 + bx_1 + cx_2, \quad (6)$$

где $y = a_{\text{H}^+}(j) \epsilon_j$, $x_1 = a_{\text{H}^+}(j)$, $x_2 = \epsilon_j$, $b = \epsilon_{\text{BH}^+}$,

$c = -K_{\text{BH}^+}$ и $a_0 = K_{\text{BH}^+} \epsilon_{\text{B}}$.

Следовательно, согласно этому методу, для определения pK_{BH^+} требуется найти лишь коэффициенты экстинкции растворов при определенной активности ионов водорода, содержащих смесь нейтральной и протонизованной форм основания.

Рис. 4 иллюстрирует определение pK_{BH^+} H_2NCSN таким способом

$$(a_{H^+}(j) \epsilon_j = (-1506 \pm 228) + (161,1 \pm 7,3) a_{H^+}(j) + (0,0001013 \pm 0,0000149) \epsilon_j$$

$$R = 0,999 \quad s\% = 2$$

$$\epsilon_{BH^+} = 161 \pm 7; \quad pK_{BH^+} = 3,99 \pm 0,07):$$

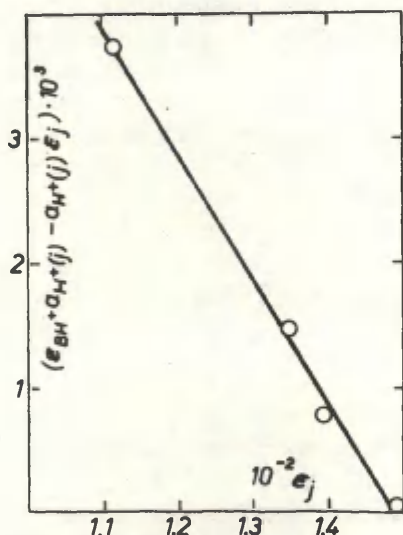


Рис. 4. Определение pK_{BH^+} цианамида комбинацией спектрофотометрической и потенциометрической методик в рамках уравнения (5).

Указанным методом определены и pK_{BH^+} второй ступени протонизации гидразина и pK_{BH^+} $N(CH_2CH_2CN)_3$. Калибрование электрода, как в случае H_2NCSN , проводили используя о-нитроанилин.

Обсуждение результатов.

Переход от конденсированной фазы (в первую очередь — воды) к газовой чрезвычайно сильно сказывается самым драстичным образом на чувствительности* различных реакционных серий к эффектам заместителей^{1,2}.

В случае таких серий как диссоциация замещенных бензойных кислот или фенолов, обнаружено также значительное изменение параметра чувствительности (ρ^0) при замене воды на водно-органический (типа вода-спирт, вода-ацетон и т.д.) или безводный диполярный апротонный растворитель^{1,25-27}. В отличие от этого для такой алифатической серии как диссоциация замещенных уксусных кислот, параметр типа ρ^* меняется (не считая газовой фазы) лишь при переходе от воды ($\rho^* = -1,7$) к диполярному апротонному растворителю (в ДМСО $\rho^* = -3,49$ ¹; в ДМФ $\rho^* = -3,42$ ²⁸; в CH_3CN $\rho^* = -3,84 \pm 0,30$ ²⁸, $\text{pK}_{\text{BH}^+}^0 = 22,5 \pm 0,3$; $r = 0,983$; $s\% = 7,8$).

На основе данных табл. 2 и привлекая литературные¹⁰ данные, можно проверить соблюдение уравнения (I), также и для серии основной диссоциации алифатических аминов в среде ацетонитрила — типичного диполярного апротонного растворителя.

Анализ результатов корреляции³⁰ (см. рис. 5)

* Выраженной, например, через параметр типа ρ^* в случае алифатической или $\rho^0(\rho)$ для ароматической серии.

~~30~~ Точка для третичного амина $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$ была исключена из общей корреляции. Как в случае водного раствора, так и в ацетонитриле это соединение обладает аномально низкой основностью (в воде отклонение от уравнения (I) составляет около 3, в CH_3CN около 5 единиц $\text{pK}_{\text{BH}^+}^0$).

Измерения сдвигов частот валентных колебаний фенола в среде CCl_4 тоже приводят к аномально низким для такого амина величинам. Скорее всего это связано с тем, что как протонизация, так и образование водородной связи происходит не по sp^3 азоту, а по азоту цианогруппы (возможно, по стерическим причинам).

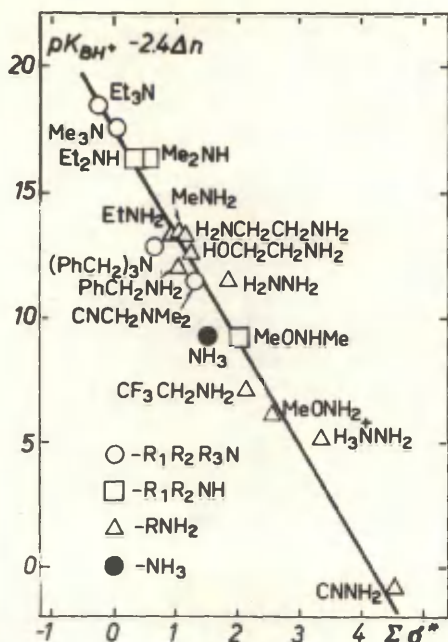


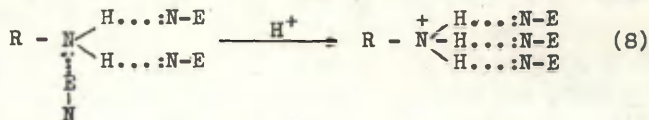
Рис. 5. Корреляция pK_{BH^+} алифатических аминов в среде ацетонитрила в рамках уравнения (I). Использовались значения pK_{BH^+} из табл. 2 и из работы ¹⁰; σ^* -константы взяты из работы ³³.

$$(pK_{BH^+} = (17,2 \pm 0,5) - (4,16 \pm 0,25) \sum \sigma^* + (2,40 \pm 0,32) \Delta n \quad (7)$$

$$R = 0,974; s\% = 7,1; \Delta n = 0,1,2 \text{ и } 3)$$

показывает, что в этой среде параметры чувствительности к влиянию индукционного эффекта и эффекта " Δn " действительно сильно отличаются от соответствующих величин для газовой фазы ($\rho^* = -6,5$; $h = -1,0$). Различия же с величинами для водной среды ($\rho^* = -3,7$; $h = 2,0$) можно считать незначительными.

Из схемы (8) следует ожидать, что нуклеофильная сольватация протонированной формы основания явно доминирует над электрофильной специфической сольватацией исходного состояния:



С этой точки зрения, учитывая практически одинаковую нуклеофильность воды и ацетонитрила²⁹ ($\sigma_{H_2O}=156$; $\sigma_{CH_3CN}=159$; электрофильная сольватирующая способность воды намного превышает это свойство ацетонитрила^{30,31}) и следует ожидать близких значений констант чувствительности для этой реакционной серии в указанных растворителях*. Поскольку ρ^* -константа представляет собой функцию от σ^* -констант реакционного центра в двух состояниях^{27,32,33} (напр., $\rho^* = \alpha^* (\sigma_{NH_3^+}^* - \sigma_{NH_2}^*)$), то принимая а priori независимость σ^* -константы незаряженного заместителя от среды, следует признать неизменность σ^* -константы для заряженного заместителя ($-N^+$) при замене воды на дипольный апротонный растворитель - ацетонитрил.

С другой стороны, такой же вывод следует из принадлежности соединения с NH_3^+ -заместителем (II ступень протонизации гидразина; вводилась электростатическая поправка) к общему семейству других аминов с незаряженными заместителями (для NH_3^+ -группы принималось значение σ^* -константы, равное 2,32, вычисленное в работе³³ из данных по диссоциации замещенных уксусных кислот в воде).

По аналогии с рассмотренным случаем, следует объяснить также постоянство ρ^* -константы для реакционных серий, включающих переход нейтрального реакционного центра (напр., $COOH$ группы для диссоциации алифатических карбоксильных кислот) в заряженную (нуклеофильную) отрицательно группу (например, COO^-). Переход из воды в водноорганические смеси или протонодонорные растворители характеризуется относительным постоянством (высокой) электрофильно сольватирующей способ-

* Приведенное рассуждение пренебрегает эффектом неспецифической сольватации³¹ (изменение (уменьшение) диэлектрической проницаемости среды и варьирование показателя преломления растворителя) реагентов. Следует, однако, заметить, что несмотря на двукратное уменьшение ϵ среды ($\epsilon_{H_2O} \approx 80$; $\epsilon_{CH_3CN} = 36$), относительное изменение диэлектрических функций $(1/\epsilon, (\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ и т.д.) довольно незначительное.

ности³⁰ среды*. Доминирование последнего свойства над нуклеофильной сольватацией исходного состояния проявляется в относительном постоянстве величин ρ^* . Переход в среду (напр., ДМСО, CH_3CN) с сильно различающейся электрофильностью ($E_{\text{H}_2\text{O}}=21,8^{30}$; $E_{\text{ДМСО}}=3,2^{30}$; $E_{\text{CH}_3\text{CN}}=5,2^{30}$) резко изменяет сольватацию отрицательно заряженного реакционного центра^{32,33} и приводит к изменению (увеличению) величин типа ρ^* . На основе сказанного нетрудно предсказать растворитель (кроме газовой фазы), дифференцирующий эффекты заместителей также и для серии диссоциации замещенных ионов аммония. Он должен отличаться от воды, прежде всего, по своей нуклеофильной сольватирующей способности при относительном постоянстве диэлектрического фактора (и электрофильности). Среди других, такими свойствами обладают, например, ДМСО, ДМФ, гексаметаколь³³.

В настоящее время, отчасти из-за экспериментальных трудностей, для этих растворителей не существует сколько-нибудь представительного набора экспериментальных данных по pK_{BH^+} алифатических аминов. Поэтому пока невозможно проверить сделанные выше предсказания.

По аналогии можно ожидать сравнимого с алифатическими аминами поведения и в случае реакции протонирования алифатических спиртов и простых эфиров. Действительно, проведенный нами предварительный анализ пока довольно ограниченно-

* Изменение диэлектрических функций среды ($(\epsilon - 1)/(2\epsilon - 1)$, $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ и др.) также относительно незначительное.

† Параметры основности B ^{29,31} этих растворителей равны соответственно 362, 291 и 471, их электрофильность E ^{29,31} незначительна (< 5), $E_{\text{H}_2\text{O}}=21,8$. При переходе из воды в эти растворители наблюдается известная компенсация диэлектрических факторов³¹: уменьшается диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_{\text{ДМСО}}=46$; $\epsilon_{\text{ДМФ}}=32$; $\epsilon_{\text{ГМФТ}}=29$) и увеличивается показатель преломления (т.е. поляризуемость) растворителя.

го материала по константам основности (pK_{BH^+}) алифатических спиртов в CH_3CN ²³ и по их основностям в газовой фазе ($\Gamma\Phi$)³⁴ показывает, как и в случае алифатических аминов, значительное различие в ρ^* -константах ($\rho_{CH_3CN}^* = -2,1$; $\rho_{\Gamma\Phi}^* = -7,1$) для этих двух сред. К сожалению пока для сравнения отсутствуют соответствующие данные для этой реакционной серии в водных растворах.

В заключение отметим, что в отличие от серий основной диссоциации аминов, спиртов и простых эфиров влияние среды на ρ^* -параметры реакции кислотной диссоциации алифатических спиртов ($\rho_{H_2O}^* = -2,72^I$, $\rho_{DMCO}^* = -5,5^{35}$, $\rho_{\Gamma\Phi}^* = -7 \pm 8^I$) напоминает таковое в случае реакции кислотной диссоциации алифатических карбоксильных кислот.

Л и т е р а т у р а .

1. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, Реакц.способн.орг.соедин., т. II, вып.4(42), 985 (1975).
2. R.W.Taft, в "Proton Transfer Reactions", E.F.Caldin and V.Cold (ed.), Chapman, Hall, London, 1975, стр.31.
3. J.F.Wolf, R.W.Taft, E.M.Arnett, G.Scorrano, G.Perdoncin, R.H.Staley, J.L.Beauchamp, J.Am.Chem.Soc., в печати.
4. R.W.Taft, Jr., J.Am.Chem.Soc., 82, 2965 (1960).
5. H.K.Hall, Jr., J.Am.Chem.Soc., 79, 5441 (1957).
6. F.E.Condon, J.Am.Chem.Soc., 87, 4481, 4485 (1965).
7. D.H.Aue, H.M.Webb, M.T.Bowers, J.Am.Chem.Soc., 98, 311, 318 (1976).
8. C.D.Ritchie, в книге "Solute-Solvent Interactions", J.F.Coetzee, C.D.Ritchie (eds.), Marcel Dekker, New York, 1969, стр.219.
9. J.F.Coetzee, Progr.Phys.Org.Chem., 4, 45 (1967).
10. J.F.Coetzee, G.R.Padmanabhan, J.Am.Chem.Soc., 87, 5005 (1965).
11. J.F.Coetzee, G.R.Padmanabhan, G.P.Cunningham, Talanta, 11, 93 (1964).

12. I.M.Kolthoff, M.K.Chantooni, Jr., S.Bhowmik, Anal. Chem., 39, 1627 (1967).
13. I.M.Kolthoff, S.Bruckenstein, M.K.Chantooni, Jr., J.Am.Chem.Soc., 83, 3927 (1961).
14. I.M.Kolthoff, M.K.Chantooni, Jr., J.Am.Chem.Soc., 87, 4428 (1965).
15. J.F.Coetzee, G.P.Cunningham, D.K.McGuire, G.R.Padmanabhan, Anal.Chem., 34, 1139 (1962).
16. T.C.Bissot, R.W.Parry, D.H.Campbell, J.Am.Chem.Soc., 79, 796 (1957).
17. Browne, Welsh, J.Am.Chem.Soc., 33, 1728 (1911).
18. М.Пейпс, В.О.Пихл, И.А.Коппель, предыдущая статья.
19. I.M.Kolthoff, J.F.Coetzee, J.Am.Chem.Soc., 79, 870 (1957).
20. G.W.Stevenson, D.Williamson, J.Am.Chem.Soc., 80, 5943 (1958).
21. I.M.Kolthoff, J.F.Coetzee, J.Am.Chem.Soc., 79, 6110 (1957).
22. L.E.I.Hummelstedt, D.N.Hume, Anal.Chem., 32, 576 (1960).
23. I.M.Kolthoff, M.K.Chantooni, Jr., J.Am.Chem.Soc., 95, 8539 (1973).
24. G.Schwarzenbach, Helv.Chim.Acta, 19, 178 (1936).
25. J.F.Leffler, E.Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, Wiley & Sons, New York, 1964.
26. Л.Н.Быкова, С.И.Петров, Реакц.способн.орган.соедин., т.7, вып.2(24), 403 (1970).
27. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967.
28. Вычислено в настоящей работе по данным работ М.К. Chantooni, Jr., I.M.Kolthoff, J.Phys.Chem., 79, 1176 (1975) и J.Am.Chem.Soc., 97, 1376 (1975).
29. И.А.Коппель, А.И.Паю, Реакц.способн.орган.соедин., т.II, вып.I(39), I2I (1974).
30. И.А.Коппель, А.И.Паю, Реакц.способн.орган.соедин., т.II, вып.I(39), I39 (1974).

31. I.A.Koppel, V.A.Palm, В книге "Advances in Linear Free Energy Relationships, N.B.Chapman, J.Shorter (ed.), Plenum, New York, 1972, глава 5-ая.
32. И.А.Копсель, М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Реакц.способн. орган.соедин., т.II, вып.I(39), 99 (1974).
33. И.А.Копсель, М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Реакц.способн., орган.соедин., т.IO, вып.2(36), 497 (1973).
34. J.F.Wolf, R.Staley, I.Koppel, M.Taagerera, R.T.McIver, Jr., J.L.Beauchamp, R.W.Taft, J.Am.Chem.Soc., 98, 0000, (1976).

35. Вычислено, сочетая литературные данные⁸ с нашими потенциометрическими измерениями pK кислотной диссоциации некоторых сильноокислых ($5 < pK_{a(H_2O)} < 12$) алифатических спиртов. Титрантом служил раствор Bi_4NOH в смеси бензола с $(CH_3)_2CNOH$. Подробности этих экспериментов будут опубликованы особо.

УДК 547.541.513:127.1/546.226'-325

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ НА СКОРОСТЬ СОЛЬВОЛИЗА АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОХЛОРИДОВ В СРЕДЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.

Б.Г.Гнедин, С.Н.Иванов

Ивановский химико-технологический институт, г.Иваново

Поступило 19 июня 1976 г.

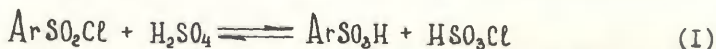
Спектрофотометрическим методом в 99,72%-ной H_2SO_4 при $25^\circ C$ изучена кинетика сольволиза бензолсульфохлорида, а также изомерных толуол-, этилбензол-, изопропилбензол- и ксилолсульфохлоридов. Показано, что реакционная способность 12-ти моно- и диалкил-замещенных бензолсульфохлорида удовлетворительно коррелируется уравнением вида:

$$k_{\text{эф}} = - (4,54 \pm 0,03) - (5,8 \pm 0,2) \sum \sigma^\circ + (0,81 \pm 0,08) \times (E_s^\circ - 0,25) \text{ если в качестве } \sigma^\circ \text{ для орто-замещенных фенилов применяются величины } \sigma^\circ_{(H_2O)}$$

Корреляция величин $\lg(k_{\text{эф}}/k_0)$ и σ° при изучении сольволиза соединений $R-Ph-SO_2Cl$, в которых $R = H$, $4-CH_3$, $3-CH_3$, $4-Cl$, $3-F$, в 99,98%-ной H_2SO_4 при 25° приводит к величине

$\rho = -4,4 \pm 0,4$. Полученные данные согласуются со схемой механизма, предполагающего осуществление общего кислотного катализа при сольволизе арилсульфогалогенидов в среде концентрированной серной кислоты.

Сольволиз ароматических сульфохлоридов в среде концентрированной серной кислоты происходит по уравнению:



Кислотный катализ реакции (I) был впервые доказан в работе^I. В водных растворах серной кислоты кислотно-каталитическая реакция заметно проявляется, начиная приблизительно с 50%-ного

(масс.) содержания H_2SO_4 ². Предполагается, что в концентрированных растворах серной кислоты имеет место электрофильное действие отщеплению хлорид-аниона со стороны частиц H_3O^+ ,

$H_2SO_4^+$, а в слабом олеуме - со стороны частицы $H_2S_2O_7$ ³.

Влияние заместителей на скорость гидролиза арилсульфохлоридов в водной среде незначительно ($\rho \approx -0,5$) ^{4,5}. С другой стороны, на примере изучения сольволиза арилсульфотрихлоридов было показано ⁶, что в среде 100,0%-ной серной кислоты $\rho \approx -4,3$.

В настоящей работе нами изучено влияние заместителей на скорость сольволиза сульфохлоридов в серной кислоте, близкой к 100%-ной. Мы попытались также выявить роль пространственных факторов при кислотном сольволизе хлорангидридов сульфокислот, для чего была изучена реакционная способность соединений, у которых в орто-положении к сульфохлоридной группе находились такие заместители, как CN^- , $C_2H_5^-$, $C_3H_7^-$, Cl^- .

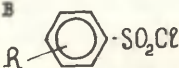
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Характеристика сульфохлоридов, использованных в работе, приведена в таблице I.

Серную кислоту марки "х.ч." нагревали в течение 2-3 часов с небольшим количеством бихромата калия, а затем перегоняли из кварцевой реторты, отбирая кипящую при постоянной температуре фракцию. Концентрацию кислоты выше 98% H_2SO_4 устанавливали по величине ее удельной электропроводности ⁹, а ниже указанного предела - титрованием щелочью.

Скорость сольволиза большинства изученных сульфохлоридов измеряли с применением спектрофотометрической методики. В кювету спектрофотометра СФ-4А, заполненную кислотой необходимой концентрации и термостатированную при температуре опыта ($\pm 0,1^\circ$), вносили сульфохлорид в виде капли его раствора в кислоте с той же концентрацией H_2SO_4 . За ходом реакции следили по уменьшению с течением времени оптической плотности раствора при длине волны $\lambda_{анал}$, указанной для каждого хлорангидрида в таблице I. Эффективные константы скорости находили по наклону прямой $\lg(D_0 - D_\infty)/(D_t - D_\infty)$ от времени. Точность полученных констант составляет $\pm 6\%$ при доверительном интервале 95%.

Таблица I

Заместитель(и) R в 	Характеристика соединения*): т.пл.°C(n_D^{20})		$\lambda_{\text{анал.}}$ нм
	Найдено	По лит. ⁷ данным	
H-	14,0-14,5 n_D^{20} (1,5515)	14,5	241
2-CH ₃ -	n_D^{20} (1,5555)	10,0	242
3-CH ₃ -	n_D^{20} (1,5490)	11,7	244
4-CH ₃ -	67,5-68,5	69,0	250
3,4-(CH ₃) ₂ -	52,5-53	51-52	253
2,3-(CH ₃) ₂ -	45-45,5	46-47	247
2,4-(CH ₃) ₂ -	31,5-32,5	34,0	253
3,5-(CH ₃) ₂ -	91-92	94,0	247
2,5-(CH ₃) ₂ -	23-24	24-26	245
2-C ₂ H ₅ -	n_D^{20} (1,5494)	-	253
3-C ₂ H ₅ -	n_D^{20} (1,5421)	-	253
4-C ₂ H ₅ -	n_D^{20} (1,5454)	7	253
2-CI -	28,0	28,5	237
4-CI -	51,5-52,5	53,0	250
3-F -	n_D^{20} (1,5298)		234

*) Чистота продуктов контролировалась также методом ГЖХ

Для изучения кинетики сольволиза изомерных кумолсульфохлоридов применяли методику с использованием газо-жидкостной хроматографии.⁶ Смесь изомерных кумолсульфохлоридов получали действием на кумол избытка хлорсульфоновой кислоты. Выделившееся масло очищали двукратной перегонкой в вакууме. Изомерные кумолсульфохлориды сольволизировали без предварительного их разделения. За скоростью реакции каждого изомера следили по уменьшению отношения высот пиков на хроматограмме, соответствующих сульфохлориду и внутреннему стандарту - веществу, заранее введенному в реакционную смесь и остающемуся в

ней неизменным. В качестве внутренних стандартов применяли 1,2-дихлор-4-нитробензол и 3-нитро-4-метилбензолсульфофторид. Последовательность выхода на хроматограмме анализируемых веществ наблюдалась следующей: 1,2-дихлор-4-нитробензол, 2-изопропилбензолсульфохлорид (ИБСХ), 3- ИБСХ, 4-ИБСХ, 3-нитро-4-метилбензолсульфофторид. Было показано, что при малых концентрациях (0,002-0,005 г-мол/кг) эти соединения не изменяют каталитическую активность среды⁶. Начальная концентрация смеси кумолсульфохлоридов была равна приблизительно 0,01г-мол/кг. Константу скорости рассчитывали по уравнению:

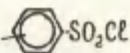
$$k_{эф.} \cdot t = 2,303 \cdot \lg \left[\left(\frac{R_{нл}}{R_{ст.}} \right)_0 / \left(\frac{R_{нл}}{R_{ст.}} \right)_t \right],$$

в котором индексы 0 и t относятся к начальному моменту и по прошествии времени t соответственно.

Эффективные константы скорости сольволиза бензолсульфохлорида и ряда его замещенных в серной кислоте с концентрациями, близкими к 100%-ной приведены в таблице 2.

Таблица 2

Константы скорости сольволиза сульфохлоридов
в концентрированной серной кислоте при 25°C. R



Заместитель (и) R	Концент. (масс.%) H ₂ SO ₄	k _{эф.} · 10 ⁴ (сек ⁻¹)	Заместитель (и) R	Кон- центр. H ₂ SO ₄ (масс.%)	k _{эф.} · 10 ⁴ (сек ⁻¹)
H-	99,72	0,291 ± 0,005	4-C ₂ H ₅ -	99,72	2,90 ± 0,10
2-CH ₃ -	"	1,93 ± 0,07	2-CH(CH ₃) ₂ -	"	2,47 ± 0,14
3-CH ₃ -	"	0,669 ± 0,020	4-CH(CH ₃) ₂ -	"	3,98 ± 0,26
4-CH ₃ -	"	2,62 ± 0,08			
2,3-(CH ₃) ₂ -	"	3,16 ± 0,09	H-	99,98	2,98 ± 0,11
3,4-(CH ₃) ₂ -	"	6,14 ± 0,22	3,4-(CH ₃) ₂ -	"	58,2 ± 2,8
2,4-(CH ₃) ₂ -	"	18,4 ± 0,7	4-CH ₃ -	"	25,1 ± 1,2
3,5-(CH ₃) ₂ -	"	1,59 ± 0,06	3-CH ₃ -	"	5,57 ± 0,25
2,5-(CH ₃) ₂ -	"	4,56 ± 0,18	4-Cl-	"	1,01 ± 0,04
2-C ₂ H ₅ -	"	1,99 ± 0,08	2-Cl-	"	0,125 ± 0,006
3-C ₂ H ₅ -	"	0,78 ± 0,03	3-F-	"	0,130 ± 0,005

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

На рис. I изображена зависимость логарифмов относительных констант скорости сольволиза сульфохлоридов в 99,98%-ной H_2SO_4 от констант заместителей σ° . Удовлетворительная корреляция с σ° свидетельствует о том, что на атом серы сульфонильной группы передается главным образом индукционное влияние замещенных фенилов. Реакционная константа $\rho_{эф}$ равна $-4,4 \pm 0,2$.

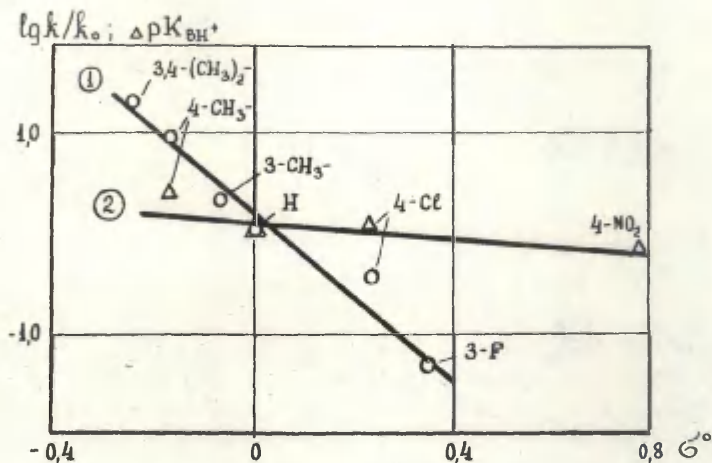


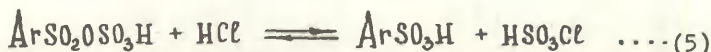
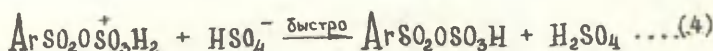
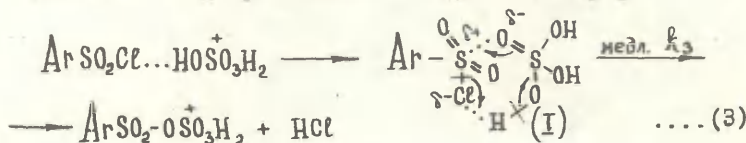
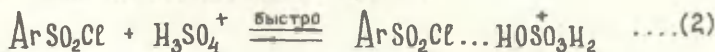
Рис. I. Зависимость логарифмов относительных констант скорости сольволиза арилсульфохлоридов в 99,98%-ной H_2SO_4 (1) и величин ΔpK_{BH^+} сульфохлоридов (2) от констант заместителей σ° .

Для того, чтобы выяснить, к какой стадии процесса относится найденная $\rho_{эф}$ -константа, необходимо высказать некоторые соображения относительно возможного механизма реакции.

Ранее нами было показано³, что эффективная константа скорости сольволиза бензолсульфохлорида с увеличением концентрации серной кислоты возрастает не пропорционально увеличению кислотности среды ρ_0 , а более сложным образом. Найденный характер изменения константы может быть количественно объяс-

нен, если допустить, что в качестве катализаторов могут выступать частицы H_3O^+ , H_3SO_4^+ , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7^{\pm}$, т.е. имеет место общий кислотный катализ. Предположение о возможности проявления общего кислотного катализа при сольволизе производных ацетанилида в среде 100%-ной серной кислоты было высказано в работе¹⁰.

В среде 98-100%-ной серной кислоты, в которой $k_{\text{эф}}$ пропорционально зависит от η_0 , главную роль в качестве катализатора играет частица H_3SO_4^+ ³. Механизм реакции с ее участием может быть записан следующим образом:



Образующийся в быстром предравновесии (2) комплекс молекулы сульфохлорида с кислотой H_3SO_4^+ разлагается в относительно медленной стадии (3) на такие соединения, которые затем быстро превращаются в продукты реакции.

Константа φ в рассматриваемом процессе является сложной величиной: поскольку $k_{\text{эф}} = K_{\text{равн}} \cdot k_3$, то $\varphi_{\text{эф}} = S_2 + S_3$.

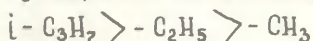
Если оценить значения $\rho K_{\text{вн}}^+$ ароматических сульфохлоридов, пользуясь известной¹¹ корреляцией этих величин с частотами колебаний связи S-O¹², то можно видеть, что величины $\rho K_{\text{вн}}^+$ слабо зависят от заместителя ($\varphi_{\text{эф}} \approx -0,6$, линия 2 на рис.1). Для сравнения можно также привести данные из работы¹³, в которой при изучении степени протонирования замещенных бензоилхлорида в 100%-ной серной кислоте была найдена константа равная -0,31 (сб⁺). Нет оснований считать, что влияние заместителей на константу равновесия реакции (2) будет более силь-

ным, чем на $K_{\text{ЭН}} + I^4$. Следовательно, оба слагаемых, составляющих величину $S_{\text{эфф.}}$, имеют отрицательный знак, существенно различаясь по модулю, причем $|S_2| \ll |S_3|$

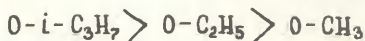
Отрицательный знак и большая абсолютная величина S_3 обусловлены значительным увеличением положительного заряда на атоме серы в переходном состоянии I. Это означает, что в переходном состоянии скорость-лимитирующей стадии степень разрыва связи сера-хлор превышает степень образования новой связи сера-кислород.

При рассмотрении полученных данных о реакционных способностях моно- и диалкилбензолсульфохлоридов в среде 99,72%-ной серной кислоты (табл. 2) обнаруживается ряд интересных особенностей.

Во-первых, пара- и мета-замещенные алкилбензолсульфохлориды по уменьшению реакционной способности располагаются в ряд:



т.е. в данной реакционной серии известный эффект Натана-Бейкера не проявляется. Во-вторых, сравнивая между собой константы скорости соответствующих пара- и орто-алкилзамещенных, можно видеть, что, несмотря на более сильное индукционное влияние заместителей из орто-положений, орто-изомеры реагируют несколько медленнее пара-производных. По-видимому, при наличии заместителя в орто-положении к сульфохлоридной группе реакция испытывает некоторые пространственные затруднения. Замедление реакции, вызываемое пространственными препятствиями, однако, не настолько велико, чтобы изменить порядок реакционных способностей, обусловленный индукционным влиянием различных алкильных групп:



Чтобы подтвердить эти качественные рассуждения, нами была предпринята попытка описать реакционную способность всех исследованных алкилзамещенных уравнением типа:

$$\lg k_{\text{эфф.}} = \lg k_0 + \rho \sum \sigma + \delta E_s^\circ \quad (6)$$

Величины примененных индукционных и пространственных констант алкильных групп указаны в табл.3.

Таблица 3.

Заместитель	σ°	E_s° [14, с. 88]
H	0	0,25
2-CH ₃ -	-0,190 ^{a)}	0
3-CH ₃ -	-0,070	-
4-CH ₃ -	-0,150	-
2-C ₂ H ₅ -	-0,230 ^{a)}	-0,27
3-C ₂ H ₅ -	-0,070	-
4-C ₂ H ₅ -	-0,160 ^{б)}	-
2-CH-(CH ₃) ₂ -	-0,300 ^{a)}	-0,85
4-CH-(CH ₃) ₂ -	-0,180 ^{б)}	-

а) Величины $\sigma^\circ(\text{H}_2\text{O})^8$

б) Из работ¹⁵

Стерические постоянные E_{so} , характеризующие согласно Тафту¹⁶ пространственные влияния орто-заместителей в бензольном кольце, для групп -C₂H₅ и -CH(CH₃)₂ не известны. Поэтому мы воспользовались величинами E_s° , считая, что последние являются параметрами, отражающими заполнение пространства соответствующими заместителями¹⁷. Подобный подход принят в работе¹⁸, в которой для учета пространственных влияний орто-заместителей использованы величины E_s . Для того чтобы в качестве стандартного заместителя мог быть использован водород, из величин E_s° вычитали стерическую постоянную водородного атома равную 0,25.

Уравнение, которым коррелируется сольволиз алкилзамещенных бензолсульфохлоридов в 99,72%-ной серной кислоте при 25°C, имеет вид:

$$\lg k_{\text{эф}} = - (4,54 \pm 0,03) - (5,8 \pm 0,2) \sum \sigma^\circ + (0,81 \pm 0,08) (E_s^\circ - 0,25) \dots (7)$$

Графическая иллюстрация применимости уравнения (7) показана на рис.2. Для 12 изученных алкил- и диалкил-замещенных бензолсульфохлорида наблюдается хорошая прямолинейная зависимость величин $\lg k_{\text{эф}}/k_{\text{с}} - 0,81(E_s^\circ - 0,25)$ от $\sum \sigma^\circ$ ($r = 0,984$, $S = 0,13$)

Величина $k_{\text{эф}}$ для 2,3-диметилбензолсульфохлорида, рассчитанная по уравнению (7) (см.рис.2), наиболее сильно отличается от найденной экспериментально. Расхождение может быть объяснено тем, что пространственное влияние каждой из двух соседних метильных групп является значительно более сильным, чем одиночной группы $-\text{CH}_3$ ("buttressing effect" - "эффект поддерживания"¹⁹).

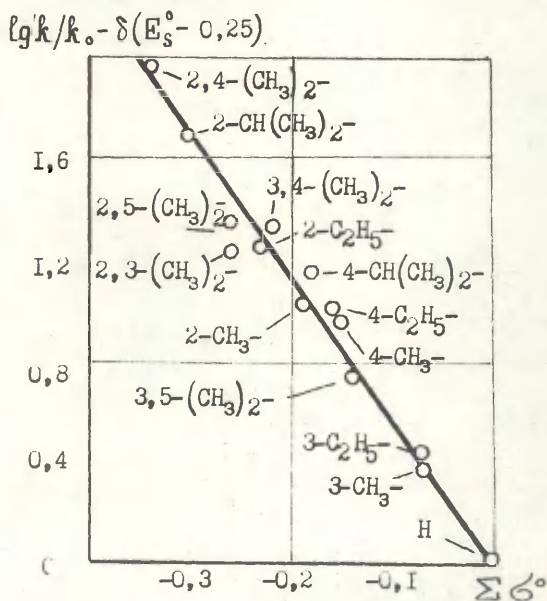


Рис.2. Графическая иллюстрация применения уравнения (7) для сольволиза алкил- и диалкил-замещенных бензол-сульфохлорида в 99,72%-ной H_2SO_4 .

Величину E_s^o для метильной группы в положении 2 в 2,3-диметилбензолсульфохлориде можно оценить приблизительно равной $-0,30$ по сравнению с нулевым значением для одиночной о-метильной группы.

Обнаруженная нами зависимость скорости сольволиза сульфохлоридов от стерических констант орто-заместителей с положительной величиной δ свидетельствует в пользу образования обладающего значительными пространственными требованиями бимолекулярного переходного состояния. Механизм AI , включающий в себя быстрое протонирование и относительно медленный распад протонированной частицы кинетически не отличим от механизма, приведенного в настоящей работе. Однако мономолекулярное превращение протонированных частиц, как известно, не подвержено заметному влиянию пространственных факторов²⁰. Таким образом, полученные данные согласуются с предположением³ об участии в переходном состоянии лимитирующей стадии частицы $H_2SO_4^+$.

Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. В.А.Пальм, Докл.АН СССР, 108, 3, 487 (1956).
2. Б.Г.Гнедин, С.Н.Иванов, А.А.Спрысков. Ж.Ор.х.(в печати)
3. Б.Г.Гнедин, С.Н.Иванов, А.А.Спрысков, Изв.ВУЗ СССР.Химия и хим.технология, 18, 1198 (1975).
4. Р.В.Визгерт, Ж.О.Х., 34, 3396 (1964).
5. O.Rogne, *J.Chem.Soc.* B, 1968, 1294.
6. Б.Г.Гнедин, С.Н.Иванов, А.А.Спрысков. Изв.ВУЗ СССР.Химия и хим.технология, 18, 1366 (1975).
7. Ч.Сьютер, Химия органических соединений серы, ч.П, Изд.Ин.лит., М., 1951.
8. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967, 338.
9. R.J.Gillespie, E.A.Robinson, C.Solomons, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 4315.
10. J.A.Duffy, J.A.Leisten, *J. Chem. Soc.* 1960, 545, 843.
11. S.K.Hall, E.A.Robinson, *Canad. J. Chem.* 42, 1113 (1964)

12. Y. Gernak, S. Kovac, Zb. Prac. Chem. Fak., S.V.S.T, 1971, 105.
13. M. Liler, J. Chem. Soc. 1966, 205.
14. В.А.Пальм. Введение в теоретическую органическую химию, "Высшая школа", М., 1974, 261.
15. M. Bertelot, C. Laurence, B. Wejtkowiak, Etude de l'échelle σ° - "J Chim, phys. et phys-chim. Biol", 1973, 70, II, 1629. (РЖХ 1974, 14Ж60).
16. R. W. Taft, гл. XIII в кн. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, 1960.
17. M. Charton, J. Am. Chem. Soc., 91, 615 (1969)
18. T. Nishioka, T. Fujita, K. Kitamura, M. Nakajima J. Org. Chem. 40, 17, 2526 (1975).
19. K. E. Richards, A. L. Wilkinson, G. J. Wright, Austr. J. Chem. 25, 2369 (1972).
20. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, ред. И. П. Белецкая, "Мир", М., 1973, 953.

РЕАЛИЗАЦИЯ ИЗОПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ В СОЛЬВОЛИЗЕ трет.-ХЛОРИСТОГО БУТИЛА

И.А.Коппель

Тартуский госуниверситет, Лаборатория химической
кинетики и катализа, г.Тарту, Эст. ССР

Поступило 20 июня 1976 г.

Установлено соблюдение изопараметрического соотношения в сольволизе трет.- C_4H_9Cl в бинарных смесях спиртов RON с дипольными апротонными растворителями.

Зависимости $\log k$ сольволиза трет.- C_4H_9Cl от σ^* спиртового радикала R при разных значениях молярной доли спирта (N) в бинарной смеси образуют "веер" пересекающихся в изопараметрической точке прямых, причем эта точка и переидена экспериментально. Найдено, что при изопараметрическом значении σ^* действительно отсутствует заметная зависимость $\log k$ от функции молярной доли в бинарной смеси.

Веероподобный пучок пересекающихся в одной (формально-изопараметрической) точке (при $N \rightarrow 0$) линий наблюдается и при обработке тех же экспериментальных данных по сольволизу трет.- C_4H_9Cl в координатах $\log k - N$ (при различных σ^*).

Формальным условием существования изопараметрического явления (ИПА) является наличие в уравнении двухпараметровой регрессии перекрестного члена, характеризующего взаимное возмущение двух различных по своей природе влияющих факторов (температуры, среды, заместителей, давления и т.д.)¹⁻⁵.

Такое, возмущающее влияние любых двух факторов x_1 и x_2 на константу скорости или равновесия k передается уравнением

$$\log k = \log k_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2, \quad (1)$$

где $\log k_0$, a_1 , a_2 и a_{12} — постоянные. ИПЯ для этих факторов характеризуется следующими критическими (изопараметрическими) значениями (ИПЗ) указанных параметров:

$$\begin{aligned} \hat{x}_1 &= -a_2/a_{12} \\ \text{и} \\ \hat{x}_2 &= -a_1/a_{12} \end{aligned} \quad (2)$$

Эквивалентным представлением выражения (I) являются уравнения (Ia) и (Iб)

$$\log k = a_0 + a_2 x_2 + (a_1 + a_{12} x_2) x_1 \quad (\text{Ia})$$

и

$$\log k = a_0 + a_1 x_1 + (a_2 + a_{12} x_1) x_2, \quad (\text{Iб})$$

представляющие, при различных закрепленных значениях x_2 и x_1 , пересекающиеся при соответствующих ИПЗ \hat{x}_1 и \hat{x}_2 пучки прямых линий в координатах $\log k - x_1$ и $\log k - x_2$ ^{1,2}.

В последнее время в ряде работ продемонстрирована экспериментальная достижимость ИПЗ некоторых влияющих на реакционную способность факторов. В частности, достигнуты изопараметрические точки (ИПТ) следующих комбинаций влияющих факторов: температура–строение^{4,7}, строение–строение^{2-4,6}, строение–среда⁴.

Нам хочется обратить внимание еще на один тип ИПЯ (возможно, сугубо формального), в случае которого также имеет место обращение ряда относительной реакционной способности.

При изучении кинетики реакции сольволиза трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ в бинарных смесях типа спирт–апротонный растворитель нами было установлено соблюдение корреляционных уравнений типа (I), (Ia), (Iб)^{8,9}:

$$\log k = \log k_0 + a_1 \sigma^* + a_2 N + a_{12} \sigma^* N, \quad (2)$$

где σ^* — индукционная постоянная радикала R в молекуле спирта RON , N — молярная доля RON в бинарных смесях C_6H_6 – RON и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ – RON . Используя приведенные в работах^{8,9}

Таблица I

Зависимость $\log k$ ^a сольволиза трет.- C_4H_9Cl при $120^\circ C$ в бинарных смесях ДМСО-РОН от молярной доли (N) спирта и индукционной константы от заместителя (σ^*) в молекуле спирта.

№№	$-\log k$	N	σ^*	№№	$-\log k$	N	σ^*
I.	1,73	I,0	0	I7.	2,98	0,4	0
2.	2,60	I,0	-0,1	I8.	3,23	0,4	-0,1
3.	3,35	I,0	-0,19	I9.	3,43	0,4	-0,19
4.	4,32	I,0	-0,3	20.	3,58	0,4	-0,3
5.	2,50	0,75	0	2I.	3,10	0,25	0
6.	2,90	0,75	-0,1	22.	3,30	0,25	-0,1
7.	3,45	0,75	-0,19	23.	3,40	0,25	-0,19
8.	3,92	0,75	-0,3	24.	3,48	0,25	-0,3
9.	2,63	0,65	0	25.	3,24	0,1	0
IO.	3,05	0,65	-0,1	26.	3,36	0,1	0
II.	3,45	0,65	-0,19	27.	3,38	0,1	-0,19
I2.	3,82	0,65	-0,3	28.	3,40	0,1	-0,3
I3.	2,82	0,5	0	29.	4,02 ^б	0	0
I4.	3,20	0,5	-0,1	30.	3,62 ^б	0	-0,1
I5.	3,43	0,5	-0,19	3I.	3,48 ^б	0	-0,19
I6.	3,67	0,5	-0,3	32.	2,90 ^б	0	-0,3

^a Если особо не указано, величины $\log k$ взяты из работы⁹. Значения $\log k$ для бинарных смесей ДМСО- $(CH_3)_2CHOH$ ($\sigma^* = -0,19$) измерены в настоящей работе (см. Экспериментальную часть).

^б Вычислены экстраполяцией касательных (при $N \rightarrow I,0$) к кривым $\log k = f(N)$ к $N = 0$ (см. рис. 3).

значения a_1, a_2 и a_{12} можно вычислить ИПЗ параметров * и N для указанной реакции в этих средах:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{-RON} \quad \hat{N} = -0,8 \quad \text{и} \quad \hat{\sigma}^* = -0,67$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\text{-RON} \quad \hat{N} = -0,24 \quad \text{и} \quad \hat{\sigma}^* = -0,34$$

Видно, что для последней системы ИПТ по заместителю в молекуле спирта почти достигнута (реализуется $\hat{\sigma}^* = -0,30$ для $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$) (см. рис.1).

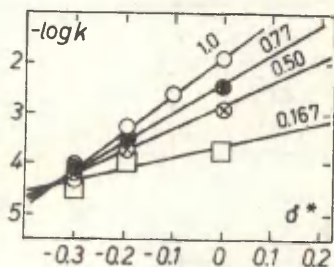


Рис.1. Корреляция $\log k$ сольволиза трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ в смесях нитробензол-спирт от σ^* -констант спиртового радикала. Каждая прямая соответствует постоянному значению молярной доли спирта (N).

Соответствующая обработка других имеющихся данных^{8,9} по сольволизу трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ убеждает, что и для бинарных систем $\text{CH}_3\text{CN-RON}$, ДМФ-рон и ДМСО-рон наблюдается обращение ряда относительной активности растворителей.

Рассмотрим более подробно случай последней системы (сводку экспериментальных данных см. в таблице I). В координатах $\log k - \sigma^*$ (при $N = \text{const}$) все прямые ($\log k = \log k_0 + a_2 N + (a_1 + a_{12} N) \sigma^*$) пересекаются в одной точке (см. рис.2 и параметры корреляционной обработки из таблицы 2) и происходит обращение зависимости $\log k$ от строения спирта при прохождении ИПТ, соответствующей изо-пропанолу. Действительно, из рис. 3 видно, что в бинарной системе $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH-ДМСО}$ сольволиз трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ нечувствителен к варьированию соотношения этих компонентов во всем интервале изменения N .

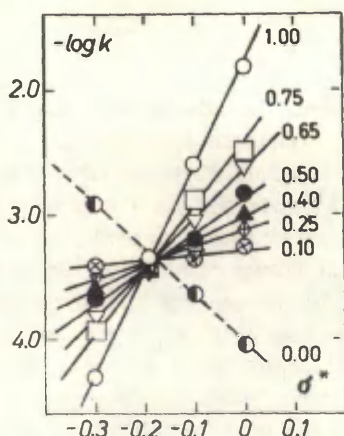


Рис. 2. Корреляция $\log k$ сольволиза трет.- C_4H_9Cl в бинарных смесях ДМСО-РОН от σ^* для спиртового радикала R. Каждая прямая соответствует определенному составу ($N = \text{const}$) бинарного растворителя.

Таблица 2

Результаты регрессионного анализа в координатах уравнения Тафта ($\log k = \log k_0 + \rho^* \sigma^*$) данных по $\log k$ сольволиза трет.- C_4H_9Cl в бинарных смесях ДМСО-РОН от строения (σ^*) молекул спирта при различных соотношениях (N) компонентов бинарного растворителя.

	N	ρ^*	$\log k_0$	r	s
1.	1,0	$7,98 \pm 0,94$	$-1,95 \pm 0,15$	0,968	0,20
2.	0,75	$4,87 \pm 0,07$	$-2,42 \pm 0,02$	0,995	0,07
3.	0,65	$4,04 \pm 0,30$	$-2,65 \pm 0,06$	0,995	0,07
4.	0,50	$2,86 \pm 0,39$	$-2,82 \pm 0,02$	0,982	0,09
5.	0,40	$2,03 \pm 0,24$	$-3,01 \pm 0,04$	0,986	0,05
6.	0,25	$1,29 \pm 0,03$	$-3,14 \pm 0,04$	0,949	0,07
7.	0,10	$0,50 \pm 0,18$	$-3,27 \pm 0,03$	0,894	0,04
8.	(0) ^a	$(-3,9)^a$	$(-4,06)^a$	—	—

^a См. текст.

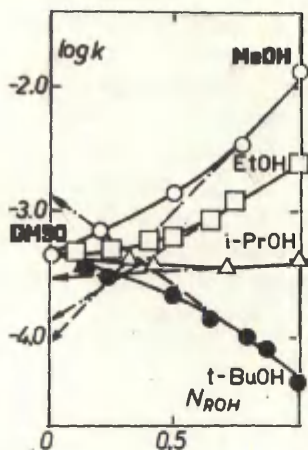


Рис. 3. Зависимость $\log k$ сольволиза трет.- C_4H_9Cl в бинарных системах $RON-DMSO$ от молярной доли спирта. Каждая кривая соответствует отдельному спирту ($\sigma^* = \text{const}$). Пунктирные линии, экстраполированные к $N_{RON} \rightarrow 0$ представляют собой касательные к отдельным зависимостям $\log k$ от N_{RON} при $N_{RON} \rightarrow 1,0$ (см. текст).

С другой стороны, при разных σ^* все зависимости в координатах $\log k-N$ сходятся, по тривиальным соображениям, в точке, где $N = 0$. Указанная точка, таким образом, выступает как ИПТ по составу бинарного растворителя.

Экспериментальная часть.

Кинетика сольволиза трет.- C_4H_9Cl в бинарных смесях $(CH_3)_2CHOH$ с $DMSO$ при 120° была измерена пользуясь ранее описанной ампульной титриметрической методикой⁹. Для связывания выделяющегося в ходе реакции HCl добавляли пиридин. Концентрация трет.- C_4H_9Cl колебалась в промежутке 0,1–0,3 моль/л, концентрация пиридина равнялась 0,075 моль/л. Воспроизводимость составляет 10–15%. Численные значения констант приведены в таблице 1.

Обсуждение результатов.

Анализ данных из табл. 2 показывает, что, в первом приближении, вытекающие из уравнения (1a) зависимости (см. рис. 4 и 5) $\rho^* = a_1 + a_{12}N$ и $\log k_0 = a_0 + a_2N$ передаются следующими уравнениями (точка для $N = 0$ не учитывалась):

$$\rho^* = (-0,86 \pm 0,43) + (8,10 \pm 0,72)N \quad (3)$$

$$r = 0,981; \text{ в\%} = 7,2$$

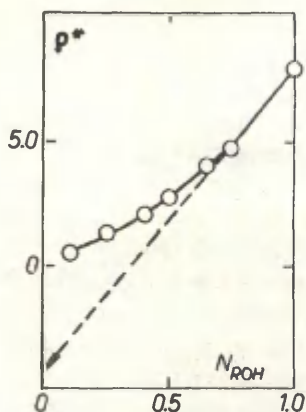


Рис. 4. Зависимость параметра чувствительности ρ^* из уравнения $\log k = \log k_0 + \rho^* \sigma^*$ (при $N = \text{const}$) от молярной доли N спирта в бинарной смеси $\text{РОН}-\text{ДМСО}$. Исследуемая реакция - сольволиз трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$. Пунктирная линия - экстраполяция касательной к кривой в координатах $\rho^* - N_{\text{РОН}}$ (при $N_{\text{РОН}} \rightarrow 1$) к $N_{\text{РОН}} = 0$ (см. текст).

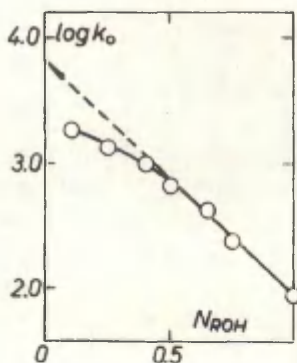


Рис. 5. Зависимость величины $\log k_0$ из уравнения $\log k_0 = \log k_0 + \rho^* \sigma^*$ (при $N = \text{const}$) от молярной доли спирта (N) в бинарной смеси $\text{РОН}-\text{ДМСО}$. Исследуемая реакция - сольволиз трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$. Пунктирная линия - экстраполяция касательной к кривой в координатах $\log k_0 - N_{\text{РОН}}$ (при $N_{\text{РОН}} \rightarrow 1$) к $N_{\text{РОН}} = 0$ (см. текст).

и
$$\log k_0 = (-3,54 \pm 0,09) + (1,50 \pm 0,14)N \quad (4)$$

$$r = 0,980; s\% = 7,1$$

Подстановка последних величин в уравнение (Ia) приводит к следующей зависимости $\log k$ от строения молекул спирта и состава бинарной смеси $\text{ДМСО}-\text{РОН}$:

$$\log k = (-3,54 \pm 0,09) - (0,86 \pm 0,43) \sigma^* + (1,50 \pm 0,14)N + (8,10 \pm 0,72)N \sigma^* \quad (5)$$

Отсюда $\hat{\sigma}^* = -0,19$ и $\hat{N} = 0,11$. Прямая двухпараметровая обработка по методу наименьших квадратов данных из табл. I согласно уравнению (I.) приводит к следующему результату (точка для $N = 0$ исключена):

$$\log k = (-3,71 \pm 0,07) - (1,51 \pm 0,33) \sigma^* + (1,77 \pm 0,11)N + (9,12 \pm 0,53)N \sigma^*; r=0,990; s\%=3,0 \quad (6)$$

Вычисленные из этих данных критические значения параметров σ^* и N ($\hat{\sigma}^* = -0,19$ и $\hat{N} = 0,17$) незначительно отличаются от найденных^{*} из уравнения (5) и реально достижимы экспериментально (см. рис. 2 и 3).

Следует отметить, что формально зависимости ρ^* и $\log k_0$ от состава бинарной смеси лучше описываются следующими параболическими уравнениями типа:

$$\rho^* = (0,33 \pm 0,17) + (2,11 \pm 0,71)N + (5,48 \pm 0,63)N^2 \quad (7)$$

$$r = 0,999; s\% = 1,7$$

$$\log k_0 = (-3,29 \pm 0,02) + (0,26 \pm 0,09)N + (1,13 \pm 0,08)N^2 \quad (8)$$

$$r = 0,980; s\% = 7,8$$

придающими уравнению (I.) следующий вид:

$$\log k = (-3,29 \pm 0,09) + (0,33 + 2,11N) \sigma^* + (0,26 + 5,48N)N \sigma^* + 1,13N^2 \quad (9)$$

Критические значения, например, параметров $\hat{\sigma}^*$ в данном случае зависят и от N и могут быть вычислены следующим образом:

$$\hat{\sigma}^* = - \frac{0,33 + 2,11N}{0,26 + 5,48N}$$

$$\text{при } N = 0 \quad \hat{\sigma}^* = -0,12$$

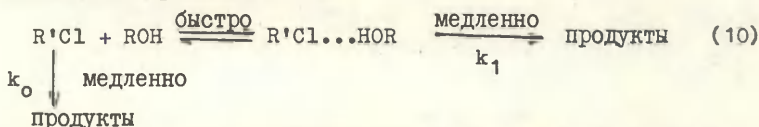
$$\text{при } N = 1 \quad \hat{\sigma}^* = -0,18$$

^{*} Возможно, что известные различия в параметрах уравнений (5) и (6) обусловлены некоторой "перекачкой" эффектов при непосредственной обработке экспериментальных данных согласно уравнению (Ia).

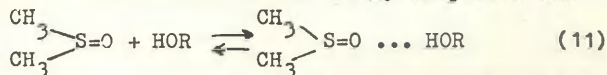
Найденные значения δ^* находятся в разумном согласии с вычисленными из уравнений (5) и (6) значением δ^* . Следует, однако, отметить весьма оптимую закоррелированность величин δ и δ^2 ($r = 0,975$). Вследствие этого вряд ли можно придать конкретным значениям параметров уравнений (7), (8) и (9) особое значение.

Третий возможный вариант интерпретации результатов таблиц 2 и 3 следующий.

Строго говоря, формализм явления изопараметричности должен соблюдаться лишь для однородных процессов^{1,2}, при постоянстве их механизма. Ранее^{9,10}, однако, было показано, что реакция сольволиза трет.- C_4H_9Cl в бинарных смесях дипольного апротонного растворителя (например, нитробензола) со спиртом протекает по комплексному механизму, включающего быстрое, предшествующее лимитирующей стадии, равновесное образование сольватационных комплексов между субстратом и электрофильным компонентом растворителя:



где k_0 и k_1 относятся к мономолекулярному лимитирующему разложению несольватированного и присутствующего в виде комплексов реагента. Из уравнения (10) вытекает⁹, что условием соблюдения "нормальной" изопараметричности является неизменность механизма реакции. В рассматриваемом случае это означает, что сольватационное равновесие должно быть полностью сдвинуто либо влево, либо вправо. Очевидно, не менее сложной картины следует ожидать и в случае смесей со спиртами такого высокоосновного дипольного апротонного растворителя как ДМСО. В этом случае, по всей видимости¹¹⁻¹⁵, надо учесть также дополнительные взаимодействия между спиртом и ДМСО:



Можно думать, что при низких N_{ROH} сольватация реагента и активированного комплекса сольволиза происходит по диполь-

дипольному механизму молекулами диполярного апротонного растворителя. При увеличении N_{ROH} усиливается взаимодействие ДМСО со спиртами. Параллельно, наряду с диполь-дипольными комплексами начинается образование комплексов типа $R'Cl...HOR$. При более высоких молярных долях спирта последние должны доминировать. В чистом спирте, естественно, имеются только комплексы последнего типа.

Проведя касательные к зависимостям $\log k$ от N_{ROH} (при $N_{\text{ROH}} = 1$) и экстраполируя соответствующие прямые к $N_{\text{ROH}} = 0$, можно найти $\log k$ разложения сольватационных комплексов $R'Cl...HOR$ в чистом диполярном растворителе (см. рис. 3)^{9,16}.

Зависимость найденных таким образом величин от строения спирта представлена на рис. 2 (пунктирная линия) и последней строкой (ΣIO) в таблице 2. К аналогичным результатам приводит также представление зависимостей ρ^* и $\log k_0$ в виде касательных к кривым в координатах $\rho^* = f(N_{\text{ROH}})$ и $\log k_0 = f(N_{\text{ROH}})$ при $N_{\text{ROH}} \rightarrow 1$.

В таком случае зависимости величин ρ^* и $\log k_0$ от N_{ROH} , соответствующие превращениям только сольватированного спиртом субстрата, передаются уравнениями:

$$\begin{aligned} \rho^* &= -4,2 + 12,8N \\ \log k_0 &= -3,8 + 1,8N \end{aligned} \quad (12)$$

После подстановки этих величин в уравнение (1)

$$\log k = -3,8 - 4,2 \sigma^* + 1,8N + 12,8N \sigma^* \quad (13)$$

можно прийти к следующим критическим значениям параметров σ^* и N :

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}^* &= -1,8/12,8 = -0,14 \\ \hat{N} &= 4,2/12,8 = 0,33 \end{aligned}$$

Учитывая явную приближенность такой процедуры, надо отметить вполне удовлетворительное согласие друг с другом критических значений параметров $\hat{\sigma}^*$ и \hat{N} , вычисленных из различных конкретных уравнений.

Подобные зависимости характерны также для реакции сольволиза трет.- C_4H_9Cl в смесях $CH_3CN-RON$ и $DMF-RON$ ⁹.

Ограничимся лишь зависимостью типа (I) для первой из этих систем (40°C; данные из работы⁷):

$$\log k = (-6,41 \pm 0,10) + (2,24 \pm 0,54) \sigma^* + (1,19 \pm 0,17)N + (5,02 \pm 0,92)N \sigma^*$$

$$r = 0,979; s\% = 7,5$$

$$\hat{\sigma}^* = -1,19/5,02 = -0,24$$

$$\hat{N} = -2,24/5,02 = -0,44$$

Представляет интерес дальнейшая, более подробная проверка соблюдения явлений изопараметричности в случае данной реакции, основанная на более широком наборе электрофильных компонентов (включая спирты с электроотрицательными заместителями) бинарных смесей и более подробного количественного изучения механизма сольватационных взаимодействий типа субстрат-спирт и спирт-дипольный апротонный компонент.

В заключение следует обратить внимание на зависимость критических значений σ^* и N от химической природы второго (апротонного) компонента бинарной смеси. Из краткой сводки значений $\hat{\sigma}^*$ и \hat{N} (см. табл. 3) видно, что критические

Таблица 3

Зависимость критических значений величин σ^* и N от природы апротонного компонента их бинарных смесей со спиртами.

Апротонный компонент		$-\log k_{t-BuOl}^{120^\circ}$	$\hat{\sigma}^*$	\hat{N}
1.	ДМСО ^a	3,28	-0,2	0,1-0,3
2.	ДМФ ^b	4,06	-0,3	0
3.	CH ₃ CN ^a	4,16	-0,24	-0,44
4.	C ₆ H ₅ NO ₂ ^a	5,06	-0,34	-0,24
5.	C ₅ H ₅ N ^b	5,12	-0,42	0,05
6.	C ₆ H ₆ ^a	6,60	-0,67	-0,8

^a Для вычислений $\hat{\sigma}^*$ и \hat{N} см. текст.

^b Вычислено на основе данных работ^{8,9}. Для зависимостей $\log k_0$ предлагалась линейность от N_{ROH} :

$$\text{ДМФ: } \log k = -3,2 + 2,4N + 0,0\sigma^* + 8N\sigma^*$$

$$\text{C}_5\text{H}_5\text{N: } \log k = -5,0 + 3,2N + 0,4\sigma^* + 7,6N\sigma^*.$$

точки экспериментально достижимы лишь для наиболее полярных (судя по $\log k$ сольволиза трет.- C_4H_9Cl в данном апротонном растворителе) апротонных растворителей (ДМСО, ДМФ, отчасти CH_3CN и $C_6H_5NO_2$) в качестве второй компоненты бинарного растворителя. В случае бинарных смесей из неполярного апротонного растворителя и спирта как значения $\hat{\sigma}^*$, так и \hat{N} экспериментально недостижимы.

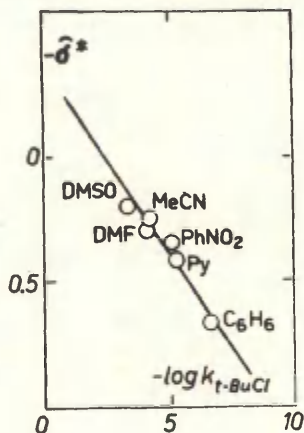


Рис. 6. Зависимость значений $\hat{\sigma}^*$ от величин $\log k_{t-BuCl}^{120^\circ}$

Соблюдается вполне отчетливая линейная зависимость величин $\hat{\sigma}^*$ от значения ($\log k_{t-BuCl}$) для апротонных растворителей (см. рис. 6; $\hat{\sigma}^* = 0,40 + 0,163 \log k_{t-BuCl}$), а также явная симбатность между величинами \hat{N} и $\log k_{t-BuCl}$.

Литература.

1. В.А.Пальм, Б.И.Истомин, Реакц.способн.орг.соедин., 6, 427 (1969).
2. Б.И.Истомин, С.А.Пивоваров, В.Ф.Селиванов, Б.В.Гидаспов, С.Н.Истомина, Реакц.способн.орг.соедин., 12, 289 (1975).
3. С.А.Пивоваров, В.Ф.Селиванов, Б.В.Гидаспов, там же, 12, 307, 329 (1975).
4. С.А.Пивоваров, В.Ф.Селиванов, Б.И.Истомин, Б.В.Гидаспов, там же, 12, 347, 367, 383 (1975).

5. R.C.Petersen, J.Org.Chem., 29, 3133 (1964).
6. И.В.Шпанько, Г.Д.Тицкий, Л.М.Литвиненко, М.А.Еремеев, Реакц.способн.орган.соедин., 10, 187 (1973).
7. В.В.Синев, там же, 10, 31 (1973).
8. И.А.Коппель, В.А.Пальм, там же, 4, 862, 892 (1967).
9. И.А.Коппель, Диссертация, Тарту, 1968.
10. И.А.Коппель, А.О.Кыргесаар, В.А.Пальм, Реакц.способн. орган.соедин., 1, вып.2, 125 (1964).
11. J.Kenttämä, J.J.Lindberg, Suom.Kem., B33, 32 (1960).
12. J.J.Lindberg, C.Majani, Acta Chem.Scand., 17, 1477 (1963).
13. J.J.Lindberg, I.Pietilä, Suom. Kem., B35, 30 (1962).
14. J.J.Lindberg, Finska Kemists Medd., 71, Nr.3 (1962).
15. J.J.Lindberg, R.Nakalax , там же, 71, №4, (1962).
16. И.А.Коппель, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 6, 504 (1969).
17. Г.В.Сайдов, В.А.Амеличев, в сб. "Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий", вып.1, стр.129, Л., 1975.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛКАН- СУЛЬФОАНИЛИДОВ МЕТОДОМ ИК - СПЕКТРОСКОПИИ

М.П.Стародубцева, Н.П.Бигашева, Д.Г.Скрыпник, Р.В.Визгерт

Донецкий политехнический институт

Поступило 27 июня 1976 г.

1. Измерены ИК - спектры 25 алкансульфоанилидов в четыреххлористом углероде, произведены отнесения полос валентных колебаний сульфонильной и иминогрупп и приведены значения ϵ_{max} , ν_{max} , $\Delta\nu_{1/2}$;
2. Установлены корреляционные зависимости $\nu_{(SO_2)}$, $\nu_{(NH)}$ с σ^* константами Тафта и с σ константами Гаммета для заместителей в кислотной и аминной составляющих молекул.
3. Данные по ИК - спектроскопии сопоставлены с результатами, полученными при изучении кинетики кислотного гидролиза незамещенных и *N* - замещенных алкансульфоанилидов.
4. Высказаны представления о конформационных особенностях алкансульфоанилидов по сравнению с арилсульфоанилидами.

Несмотря на большое число работ по изучению ИК - спектров сульфонилсодержащих соединений [1,2,3], сопоставление данных по ИК - спектроскопии с другими физико-химическими характеристиками как стационарных, так и реагирующих молекул, ограничено. Впервые, в работах [4,5,6] были сделаны попытки сопоставить характеристические частоты замещенных эфиров и анилидов сульфокислот с гидролитической устойчивостью этих веществ. Что касается алкансульфоанилидов, то спектроскопические исследования их еще более ограничены и в литературе приведены только для метансульфоанилида и метансульфо- *N* - метиланилида [7,8,9]. В более поздней ра-

боте [10] методами ИК, ПМР и масс - спектроскопии исследованы полярные эффекты заместителей в производных метансульфоанилида.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между значениями характеристических частот SO_2 , NH , SN групп в колебательных спектрах алкансульфоанилидов и особенностями их строения и реакционной способностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все изученные соединения получены взаимодействием соответствующих алкансульфохлоридов и аминов по известным методикам и тщательно очищены [11].

Инфракрасные спектры измерялись на спектрофотометре UR-20 с применением призм $NaCl$ и LiF в 0,025-0,001 М растворах сухого четыреххлористого углерода при 25°C (для нитропроизводных из-за плохой растворимости применяли их насыщенные растворы). Погрешность определения ± 1 см⁻¹.

Полученные значения ν_{max} , ϵ_{max} и $\Delta\nu_{1/2}$ полос валентных колебаний SO_2 и NH групп приведены в таблицах 1-4.

Параметры корреляционных уравнений рассчитывались методом наименьших квадратов при надежности 0,95.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

I. Характеристические колебания сульфонильной группы (таблица 1).

Все изученные алкансульфоанилиды имеют интенсивное поглощение в интервале 1146-1173 см⁻¹ и 1340-1358 см⁻¹, относящееся к симметричным (ν_s) и асимметричным (ν_{as}) валентным колебаниям сульфонильной группы [7,8,10]. Эти области поглощения близки к соответствующим интервалам частот поглощения SO_2 группы в арилсульфоанилидах [6,12]. Известно [2], что между валентными колебаниями SO_2 группы и колебаниями других групп в молекуле существует слабая связь, последнее приводит к линейной зависимости между симметричными и асимметричными колебаниями SO_2 группы в сульфосодержащих соединениях [12,13]. Такая зависимость в случае алкансульфоанилидов практически не наблюдается (рис. 1).

Валентные колебания SO_2 группы алкансульфоанилидов (в CCl_4)

Таблица I

№	Соединение	Симметричные										Асимметричные									
		$\nu = 0.025 \text{ M}$					$\nu = 0.001 \text{ M}$					$\nu = 0.025 \text{ M}$					$\nu = 0.001 \text{ M}$				
		ν_{max}	ϵ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_{max}	ϵ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_{max}	ϵ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_{max}	ϵ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_{max}	ϵ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_{max}	ϵ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$		
I :	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14								
1.	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	1158	-	-	-	-	-	1347	-	-	-	-	-	1347	-	-	-	-	-	-	
								1331*						1331*							
2.	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	1150	307	14	-	-	-	1356	749	31	-	-	-	1356	749	31	-	-	-	-	
								1333*	103					1333*	103						
3.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	1153	837	21	1154	130	11	1346	254	28	1352	255	15	1321	107						
								1321	107					1321*	61						
4.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	1147	363	13	1149	356	14	1351	508	17	1354	501	16	1332*	142						
								1338	187					1335	134						
5.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	1147	369	14	1150	361	16	1356	508	14	1357	549	15	1341*	199						
								1342	234	16				1357	549						
6.	изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	1146	640	10	-	-	-	1336*	209		-	-		1342	234						
								1336*	209					1342	234						
7.	цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	1151	815	10	1152	501	11	1320	119	20	1345	-	-	1320	119						
								1336	166	30	1350			1336	166						
								1345*	144					1345*	144						
8.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	1156	487	12	1161	444	14	1352	223	20	1356	255	12	1352	223						
								1350*	219					1350*	219						
								1319	70					1319	70						

Продолжение таблицы I

I:	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
9.	$C_6H_5CH_2SO_2N(CH_3)C_6H_5$	1152	222	15	1152	241	18	1356	526	14	1356	512	15
		1129	161	15	1133	107	15	1336	87		1337	94	
10.	$C_2H_5SO_2N(C_3H_3)C_6H_5$	1155	630	13	1157	612	13	1358	630	15	1358	612	15
11.	$C_3H_5SO_2NHC_6H_4Cl - n$	1155	708	12	1158	679	14	1338	340	20	1342	-	-
											1347*		
12.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4CH_3 - o$	1153	640	12	1153	578	12	1335	363	18	1340	310	17
13.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4CH_3 - m$	1150	739	10	1150	501	10	1332	203	16	1335	-	-
14.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4CH_3 - n$	1152	897	10	1153	651	10	1333	343	17	1340	199	20
15.	$C_2H_5SO_2NH_2C_6H_4OCH_3 - o$	1156	698	10	1156	549	11	1348	549	18	1348	501	11
16.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4OCH_3 - m$	1148	1056	10	1150	1264	12	1334	427	19	1340	-	-
17.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4OCH_3 - n$	1157	885	10	1158	594	13	1340	319	20	1347	216	23
18.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4NO_2 - o$	1145	324		1147	329		1354	960	10	1353	700	12
		1156	460	15	1158	461	15	1313	146		1317	142	
		1167	275	10	1169	269	10	1326	166		1328	169	
19.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4NO_2 - m$	1155	-	-	-	-	-	1344	-	-	-	-	-
20.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4NO_2 - n$	1157	-	-	-	-	-	1347	-	-	-	-	-
								1325					
21.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4J - n$	1154	749	12	1156	375	13	1336		19	1337	122	23
											1344	132	
22.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4Br - n$	1153	561	10	1154	578	11	1335	184	18	1337	189	22
								1345*			1345*	160	
23.	$C_2H_5SO_2NHC_6H_4Cl - n$	1154	-	-	-	-	-	1334	103	-	-	-	-

Продолжение таблицы I

I:	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
24. $C_2H_5SO_2N(CH_3)C_6H_4NO_2$ -п	1154	-	-	-	-	-	-	1347	-	-	-	-	-
25. $CH_3SO_2NHC_6H_3(NO_2)_2$ -о-п	1173	-	-	-	-	-	-	1344	-	-	-	-	-

* - плечо

E_{max} и $\Delta\nu_{1/2}$ не рассчитывались для насыщенных растворов нитропроизводных и при $\sigma = 0,001M$, если $\nu_{as}(SO_2)$ совпадает с областью поглощения реагента ($d' = 19,97$ мм).

Валентные колебания NH - группы алкансульфонилмов (в CCl_4) Таблица 2

№	СВЯЗАННЫЕ				СВОБОДНЫЕ										$\frac{\nu_{своб}}{\nu_{связ}}$ %
	$\sigma = 0,025 M$	$\sigma = 0,001 M$	$\sigma = 0,025 M$	$\sigma = 0,001 M$	$\sigma = 0,025 M$	$\sigma = 0,001 M$	$\sigma = 0,025 M$	$\sigma = 0,001 M$	$\sigma = 0,025 M$	$\sigma = 0,001 M$	$\sigma = 0,025 M$	$\sigma = 0,001 M$			
не- ния:	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$	$\nu_{своб}$		
I.	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
1. 3258	-	-	-	-	-	-	3388	-	-	-	-	-	3,84		
2. 3256	176	58	3253	48	60	3394	44	16	3394	91	34	34	4,07		
6. 3252	179	50	3249	36	30	3397	49	16	3395	107	26	26	4,27		
7. 3254	144	50	3252	35	55	3396	49	38	3398	84	31	31	4,21		
8. 3256	141	70	3254	21	75	3383	85	30	3384	100	31	31	3,75		
									3401**	63					
11. 3252	166	62	3258	48	70	3384	49	40	3387	109	35	35	3,90		
									3406**	57					
12. 3285	81	80	отсут.	-	-	3382	28	55	3420	25	10	10	2,89-3,6		
						3418	45	30							

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
13.	3253	95	54	3255	55	48	3387	42	45	3395	62	35	4.13
14.	3256	151	60	3255	67	50	3392	47	48	3392	81	30	4.01
15.	3261	24	85	отсут.	-	-	3377	32	40	3378	100	40	3.44
16.	3258	158	56	3258	45	60	3396	46	35	3397	95	36	4.06
17.	3262	148	67	3260	38	60	3392	48	36	3393	110	30	3.83
18.	3294	119	75	3296	130	52	отсут.	-	-	отсут.	-	-	-
19.	отсут.	-	-	-	-	-	3389	-	-	-	-	-	-
20.	3220	-	-	-	-	-	3393	-	-	-	-	-	5.04-5.21
21.	3254	148	66	3255	23	55	3398	38	45	3397	58	34	4.24
22.	3254	107	77	3255	47	62	3397	32	10	3397	81	32	4.21
23.	3255	-	-	-	-	-	3397	-	-	3397	-	-	4.18
25.	3284	-	-	-	-	-	отсут.	-	-	-	-	-	-

* - плечо

** - найдено графически

Наибольшие отклонения от прямой испытывают частоты колебаний N - замещенных и O - нитропроизводных анилидов алкансульфокислот (табл. I, соединения № 2,4,5,9,25).

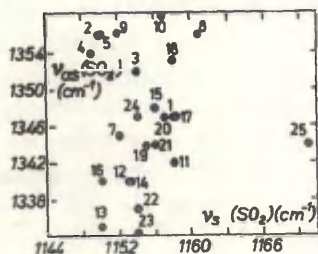


Рис. I. Зависимость между симметричными и асимметричными колебаниями SO_2 группы алкансульфоанилидов

Ранее Беллами отмечал [2], что полосы (ν_s и ν_{as}) сульфонильной группы имеют сложную структуру. В более поздних работах [6,12] на основании спектроскопических исследований и изучения дипольных моментов дано объяснение расщеплению полос SO_2 группы в спектрах арилсульфоанилидов существованием ротационной изомерии, обусловленной различным положением SO_2 группы к плоскости аминного кольца.

В алкансульфоанилидах (табл. I) расщепление полос валентных колебаний сульфогруппы наблюдается лишь в отдельных случаях (соединения № 7,8,9,18). Это наводит на мысль о том, что в алкансульфоанилидах внутреннее вращение вокруг связи $S-N$ более затруднено по сравнению с арилсульфоанилидами и поэтому ротационные изомеры отсутствуют. Наличие последних можно предположить лишь для соединений № 7,8,9,18. По-видимому, возможность существования ротационных изомеров для указанных соединений можно объяснить пространственными затруднениями вращения за счет введения в кислотную составляющую циклогексильной или бензильной групп, либо в аминную часть-нитрогруппы в орто-положение.

Мы полагаем, что дополнительным подтверждением отсутствия ротационной изомерии (за счет различного положения плоскости SO_2 группы по отношению к аминному кольцу) у алкансульфоанилидов могут служить данные работы [14], по-

казывающие постоянство дипольного момента метансульфоанилида при изменении температуры.

Если рассмотреть влияние заместителей на колебания SO_2 группы, то в арилсульфоанилидах сульфогруппа оказывается чувствительной к влиянию заместителей в кислотной составляющей, что проявляется на смещении частот валентных колебаний этой группы [12]. Анализ ИК-спектров алкансульфоанилидов ($\text{AlkSO}_2\text{NHAr}$) в области валентных колебаний SO_2 группы показывает также, что увеличение индуктивного эффекта кислотной составляющей приводит к смещению как ν_s (SO_2), так и ν_{as} (SO_2) в низкочастотную область. Влияние природы кислотной составляющей на смещение частот валентных колебаний SO_2 группы можно представить уравнениями:

$$\nu_s (\text{SO}_2) = 1158 + 59 \delta, \quad r = 0.97; \quad s = 1.4$$

$$\nu_{as} (\text{SO}_2) = 1347 + 30 \delta, \quad r = 0.94; \quad s = 2.3$$

Однако, не наблюдается подобной закономерности во влиянии заместителей в аминной составляющей производных этансульфоанилида на частоты колебания сульфогруппы, что согласуется с литературными данными по замещенным метан- [10], и бензолсульфоанилидам [12].

Влияние N -замещения в алкансульфоанилидах проявляется в перераспределении интенсивностей полос поглощения между асимметричными и симметричными колебаниями SO_2 группы в направлении усиления асимметричных колебаний.

Таблица 3

Сопоставление значений ϵ_{\max} для ν_s и ν_{as} сульфонильной группы незамещенных и N -замещенных алкансульфоанилидов ($c=0.025\text{M}$)

№ :	Соединение	$\epsilon_{\max(s)}$	$\epsilon_{\max(as)}$	$\epsilon_{\max(s)} / \epsilon_{\max(as)}$
1	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	a	b	$a/b > 1$
2	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	307	749	0.4
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	837	254	3.3
4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	363	508	0.7
5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$	630	630	1
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	325	149	2.2
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	222	526	0.4

Для соединения I соотношение интенсивностей полос ν_s и ν_{as} (SO_2) определено качественно по спектру насыщенного раствора.

При увеличении концентрации алкансульфоанилидов наблюдается смещение ν_s (SO_2) и ν_{as} (SO_2) в низкочастотную область с одновременным увеличением ϵ_{max} , за исключением

N-замещенных и о-нитропроизводных (табл. I). Эти явления - смещение частот и изменение молярных коэффициентов поглощения ϵ_{max} - вероятно, отражают участие сульфогруппы в образовании межмолекулярной водородной связи [12].

2. Валентные колебания иминогруппы (таблица 2).

При концентрации 0.025M алкансульфоанилиды имеют две полосы поглощения в области валентных колебаний иминогруппы в интервалах 3252-3294 cm^{-1} и 3377-3397 cm^{-1} . Снижение концентрации вещества от 0.025M до 0.001M в четыреххлористом углероде приводит к возрастанию интенсивности второй полосы и снижению интенсивности или даже исчезновению первой (низкочастотной) полосы (соединения № 12, 15, табл. 2). По-видимому, высокочастотную полосу поглощения следует отнести к колебанию связанной, а низкочастотную - к колебанию свободной иминогруппы [7, 8, 10], подобно арилсульфоанилидам [12]. Появление колебаний связанной иминогруппы обусловлено образованием комплексов вида $SO \dots NH$ за счет межмолекулярной водородной связи [7].

В ИК-спектрах соединений 18 и 25, нитрогруппа которых, находясь в орто-положении, способна к образованию внутримолекулярной водородной связи, как в концентрированных, так и в разбавленных растворах, полоса в области 3380 cm^{-1} отсутствует.

С увеличением индуктивного эффекта кислотной составляющей алкансульфоанилидов частоты колебаний свободной аминогруппы возрастают (табл. 2). Зависимость между $\nu(NH)_{своб.}$ и σ^* константами Тафта может быть представлена корреляционным уравнением:

$$\nu(NH)_{своб.} = 3390 - 36 \sigma^*, \quad r = 0.98; \quad s = 1.4$$

Влияние м- и п-заместителей в аминной части этансульфо-

анилидов на эти частоты описывается уравнением:

$$\nu_{(NH)своб.} = 3395 - 12 \bar{\sigma}, \quad r = 0.98; \quad s = 0.49$$

В ацетонитриле по данным работы [2] эта зависимость имеет вид:

$$\nu_{(NH)своб.} = 3271 - 12.3 \bar{\sigma}, \quad r = 0.967; \quad s = 1.7$$

Сравнение величин

$$\frac{\nu_{(NH)своб.} - \nu_{(NH)связ.}}{\nu_{(NH)своб.}} \cdot 100\%$$

(табл. 2), характеризующих протонодонорную способность иминогруппы [12], показывает, что уменьшение индуктивного эффекта кислотной составляющей, а также увеличение электронодонорных свойств заместителей в амине способствует снижению кислотных свойств изучаемой группы. Этот вывод согласуется с данным по кислотным свойствам (pK_a) п- и м-замещенных этансульфоанилидов и противоположен влиянию заместителей в кислотной части [15].

Спектроскопические исследования полос валентных колебаний иминогруппы сульфоанилидов $\nu_{(NH)своб.}$ обнаруживают или четкую двойную структуру или ясную асимметрию (соединения № 13, 19, 20 и № 8, 11, 15 и т.д., табл. 2) [7, 16]. Как для анилидов арил-, так и алкансульфокислот такая асимметрия или расщепление полосы колебания свободной иминогруппы объясняется [16] присутствием двух ротационных изомеров, обусловленных различным положением связи $N-H$ по отношению к кольцу аминной части молекулы. При копланарном их расположении, в противоположность перпендикулярному, наблюдается большее взаимодействие иминогруппы с заместителями, находящимися в ароматическом кольце амина. Первому расположению отвечает низкочастотная полоса, второму - высокочастотная.

3. Валентные колебания связи $S-N$ (табл. 4).

Литературные данные об отнесении полосы валентных колебаний связи $S-N$ разноречивы. Большинство авторов относят к этому колебанию полосу в области 900 см^{-1} [6, 8, 9, 17], которая, как показали наши данные, наиболее чувствительна

к *N* - замещению (табл.4) и смещается в низкочастотную область. Этот сдвиг в низкочастотную область спектра на 30-50 см⁻¹ при *N* -замещении свидетельствуют о снижении кратности связи *S* -*N* , т.е. возрастании реакционной способности алкансульфоанилидов, подобно арилсульфоанилидам [6]. Действительно, данные табл. 4 подтверждают повышение реакционной способности *N* -замещенных алкансульфоанилидов по сравнению с незамещенными в реакциях кислотного гидролиза (50% H₂SO₄, 120°C).

Таблица 4

Частоты валентных колебаний связи *S* -*N* и константы кислотного гидролиза незамещенных и *N* - замещенных алкансульфоанилидов

№	Соединение	$\nu_{\text{max}}(\text{см}^{-1})$	$k_{\text{набл.}} \cdot 10^4 (\text{сек}^{-1})$
1	CH ₃ SO ₂ NHC ₆ H ₅	920	-
2	CH ₃ SO ₂ N(CH ₃)C ₆ H ₅	873	-
3	C ₂ H ₅ SO ₂ NHC ₆ H ₅	910	0.47
4	C ₂ H ₅ SO ₂ N(CH ₃)C ₆ H ₅	877	3.1
5	C ₂ H ₅ SO ₂ N(CH ₃)C ₆ H ₅	855	-
6	C ₆ H ₅ CH ₂ SO ₂ NHC ₆ H ₅	937	0.74
7	C ₆ H ₅ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)C ₆ H ₅	895	6.5

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л.Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, М., 531 (1963).
2. Л.Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, "Мир", М., 236 (1971).
3. К.Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., (1965).
4. Р.В.Визгерт, И.И.Михлина, А.Ф.Мальнев, Укр. физ.ж. 8, № II, 1199 (1963).
5. Р.В.Визгерт, И.И.Михлина, А.Ф.Мальнев, Изв. АН СССР, 27, 969 (1963).
6. В.Л.Левашова, Кандидат.диссерт., 1970, г.Львов.
7. J.N.Baxter, J.Cymerman-Craig, I.B.Willis, J.Chem.Soc, 669 669, (1955).
8. A.R.Katritzky and at.el., J.Chem. Soc., № II, 4497 (1960) idid , 4155 (1958).
9. Tanaka Jukiki, Tanaka Joshimasa, Chem and Pharm. Bull, 13, № 7, 858 (1965).
10. V.Bekarek, H.Kalova and at. el., Collect. Czech.Chem. *Corn*, 39, № 8, 2239 (1974).
11. Р.В.Визгерт, Д.Г.Скрыпник, М.П.Стародубцева, Н.Н.Максименко, С.Г.Шейко, Рукопись депонирована в ВИНТИ, № I237 от 15 апреля 1976 г.
12. А.Е.Луцкий, И.К.Ищенко, ЖОХ, 38, (C), № 7, 1618, 1629, 1635 (1968).
13. L.J.Bellamy, R.Z.Willams, J.Chem.Soc., № 2, 863 (1957).
14. P.Virtanen, J.Olavi, R.Pikko, Suom.Kem., 44 B №1, 18 (1971).
15. Р.В.Визгерт, Н.Г.Корженевская, Д.Г.Скрыпник, М.П.Стародубцева, Н.П.Бигашева, PCOC, 13, №1 (45) 1976 .
16. R.Köning, Spectrochim. Acta, 24 A, № 3, 231 (1968).
17. T.Momose, J.Veda, T.Shoji, Chem and Pharm.Bull, № 7, № 6, 734 (1959).

ППД И ВЗАИМОСВЯЗЬ СВОЙСТВ СО СТРОЕНИЕМ
В РЯДУ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

3. Корреляционный анализ pK_a фосфиновых,
фосфоновых и фосфорной кислот в воде.

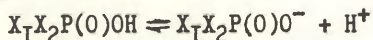
В.А.Баранский, Б.И.Истомин, А.В.Калабина

Химический факультет, Иркутский государственный
университет им. А.А. Жданова, Иркутск, 664003

Поступило 2 августа 1976 г.

В рамках одного корреляционного уравнения практически адекватно описаны экспериментальные величины pK_a фосфиновых, pK_{a1} , pK_{a2} фосфоновых и все три pK_a фосфорной кислот (в воде, 25°C) с использованием шкал постоянных σ^* и E_s заместителей и с учетом поправок на электростатическое взаимодействие между заряженными заместителями.

В работе^I показано, что в рамках ППД и постулата об аддитивности и независимости различных типов взаимодействий между фрагментами органических молекул, величин pK_a для процесса



должны описываться уравнением

$$pK_a(X_1X_2P(O)OH) = pK_a(Me_2P(O)OH) - \rho \sum \sigma_i^* - \gamma \sigma_1^* \sigma_2^* - \delta \sum E_s + \sum \Delta pK_{a1} \quad (I)$$

где $\rho = \alpha^* \Delta \Delta_{(rc)}^* / 2,3RT$; $\gamma = \alpha^* \Delta Z_{(rc)}^* / 2,3RT$; $\delta = \Delta a / 2,3RT$;
 $\sum \Delta pK_{a1}$ - резонансный вклад заместителей.

Ур. (I) должно описывать pK_a фосфиновых, pK_{a1} , pK_{a2} фосфиновых, pK_{a1} , pK_{a2} , pK_{a3} фосфорной кислот, если группы O^- рассматривать как заместители. Поскольку для второй ступени диссоциации фосфиновых, второй и третьей- ортофосфорной кислот в конечном состоянии (а также начальном состоянии третьей ступени диссоциации ортофосфорной кислоты) возможно² электростатическое взаимодействие между заместителями O^- , не учтенное в ур. (I), необходимо в соответствующие величины pK_a ввести поправку, учитывающую это взаимодействие. Поправка ($\Delta pK_{a(es)}$) рассчитана нами из аниона фосфорной кислоты, PO_4^{-3} , считая 3 атома O^- как точечные заряды, по уравнению²

$$\Delta pK_{a(es)} = \frac{5 \Delta F_{(es)}}{2,3 T} = \frac{n e^2 (z_{O^-})^2}{2,3 RT l_{(O^- \rightarrow O^-)} \epsilon}$$

где n - число Авогадро, e - элементарный заряд, z_{O^-} - заряд O^- , ϵ - диэлектрическая проницаемость среды, $l_{(O^- \rightarrow O^-)} = 2 l_{PO} \sin 0,5 \alpha$ - расстояние между двумя атомами O^- ($\alpha = 109^\circ$, $l_{PO} = 1,55 \text{ \AA}$)³ (см. рис. I.) При этом не учитывалась возможность перераспределения зарядов с учетом фосфорильного кислорода, т.е. группа P=O считалась неизменной в начальном и конечном состояниях. Величина $\Delta pK_{a(es)} = 1,2 \text{ ед.}$ для взаимодействия двух заместителей O^- . В величины pK_{a1} и pK_{a2} фосфиновых кислот и все pK_a ортофосфорной кислоты введены также статистические поправки.⁴ Исползованные нами значения pK_a , со статистическими и электростатическими поправками, сведены в табл. 7.

Принципиальную возможность описания величин pK_{a1} , pK_{a2} , pK_{a3} в рамках единого уравнения можно проиллюстрировать на простом соотношении, следующем из ур. (I) *

* С учетом невключенных в это уравнение электростатических и статистических поправок.

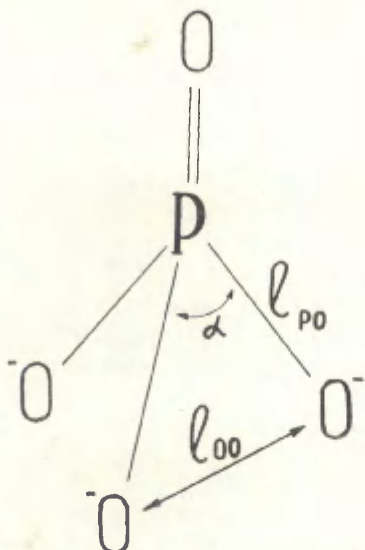


Рис.1. Принятая модель для расчета электростатических поправок.

$$\text{pK}_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2\text{pK}_{a2}(\text{Me P}(\text{O})(\text{OH})_2) - \text{pK}_a(\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}) + \\ + \lg 3 - 2\lg 2$$

Оценка $\text{pK}_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ по этому соотношению составляет 12,4. Экспериментальная оценка²³ этой величины - 12,3.

Ниже приведены результаты статистического анализа применимости ур.(I) для количественного описания pK_a кислот $\text{X}_1\text{X}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$. Поскольку в литературе отсутствуют (см. табл.7) величины pK_a кислот $\text{X}_1\text{X}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, где X_1 , X_2 - электроотрицательные заместители, неспособные к сопряжению, мы не могли использовать, в противоположность^{1,5}, стандартную процедуру выделения резонансных составляющих. Поэтому ниже предполагалось, в согласии с нашими ранними результатами^{1,5}, что резонансные вклады заместителей X_1 , X_2 , содержащих n или π -электроны на α -атоме, постоянны в пределах одного структурного типа заместителей. Все расчеты выполнены по программе многомерного регрессионного анализа "Регран-1" на ЭЦВМ "БЭСМ-4". Для статистических оценок использован 5% уровень риска.

1. pK_a фосфиновых и pK_{aI} фосфоновых кислот.

В табл. I сведены результаты анализа pK_a фосфиновых и pK_{aI} фосфоновых кислот по уравнению

$$pK_a(X_I X_2 P(O)OH) = a_0 + a_1 \sum G^* + a_2 G_I^* G_2^* + a_3 \sum E_s + a_4 n_{RO} + a_5 n_{X\phi} \quad (2)$$

где n_{RO} - число заместителей RO ($R = H, Alk$),

$n_{X\phi}$ - число заместителей p -, m - $X\phi$ ($n = 0, I$ или 2).

Величины G^* для p -, m - $X\phi$ рассчитаны по уравнению

$$G_{X\phi}^* = 0,62 + 0,608 \bar{G}_X^0,$$

выведенному из корреляции⁶ $pK_a(H_2O, 25^\circ C)$ кислот $YCOOH$ с постоянным $G_{(Y)}^*$, и корреляции $pK_a(H_2O, 25^\circ C)$ ⁷ арилуксусных кислот^{*}

$$pK_a(Ar CH_2COOH) = (4,297 \pm 0,006) + (-0,427 \pm 0,013) \bar{G}_{Ar}^0$$

$$n = 7 : R = 9972 : S_0 = 0,013$$

принимая $Z_{CH_2}^* = 0,388$ (см.⁶).

Кроме того, для всех p -, m - $X\phi$ нами принято $E_s = 0$. Поскольку последнее допущение произвольно, основной в табл. I следует считать корр. № I.

Большинство арилфосфоновых кислот имеют близкие значения pK_a , т.е. образуют одну "точку". Из-за указанного выше допущения положение "точки" может быть смещено относительно истинного. В этом случае включение pK_a этих кислот в общую совокупность приведет к изменению параметров ур.(2) из-за

* Для заместителей p -Cl, m -Cl, H, p -NO₂, m -NO₂, p -Me, p -MeO

значительного веса такой "точки". Этому способствует как близость констант σ^* для замещенных фенилов, так и допущение (см.⁵) независимости резонансного вклада заместителей $X\phi$ от природы X . Поэтому от корр. № 3 значимо отклоняются точки, хорошо описываемые корр. № 1. В то же время достаточно высокие показатели корр. № 2 свидетельствуют о том, что в пределах ее ошибки арилфосфоновые кислоты составляют единую совокупность с кислотами, содержащими другие заместители. Коэффициент a_0 корреляций табл. I совпадает с $pK_a(\text{Me}_2\text{P}(\text{O})\text{OH})$. Незначимость a_2 связана, по-видимому, с неортогональностью параметров $\sum G$ и σ_I^*, σ_2^* в рассматриваемом интервале pK_a и, как следствие, с некоторой смещенностью (ср. с табл. 2) соответствующих факторов чувствительности относительно истинных значений (см.¹).

Таблица I.

Результаты¹ статистического анализа величин pK_a фосфиновых и pK_{aI} фосфоновых кислот по ур.(2)

Коэф-ты и показатели корреляций	№ 1 ^б	№ 2 ^в	№ 3 ^г
a_0	2,969 \pm 0,041	2,971 \pm 0,038	2,963 \pm 0,032
a_1	-1,413 \pm 0,078	-1,377 \pm 0,068	-1,357 \pm 0,059
a_2	0,053 \pm 0,034	0,041 \pm 0,033	0,059 \pm 0,028
a_3	-0,125 \pm 0,028	-0,144 \pm 0,026	-0,151 \pm 0,023
a_4	1,519 \pm 0,110	1,459 \pm 0,090	1,405 \pm 0,080
a_5	0,380 \pm 0,063	0,392 \pm 0,043	0,391 \pm 0,037
n	39	62	59
R	0,9889	0,9848	0,9913
S_0	0,114	0,123	0,093

^aПредварительно исключены точки для соединений $\text{CSi}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{CF}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $(\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{O})(\text{CH}_2\text{Si})\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{PhOP}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{p-MeC}_6\text{H}_4\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$, $(\text{p-BrC}_6\text{H}_4\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$.

^bКорреляция без учета соединений, в которых X_1 - замещенные фенилы. Из-за значимых отклонений исключены $\text{SiCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{Si}_2\text{CHP}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$.

^вКорреляция с учетом соединений с замещенными фенилами. Из-за значимых отклонений исключены $\text{CHSi}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{CH}_2\text{SiP}(\text{O})(\text{OH})_2$.

^гКорреляция получена из № 2 после исключения отклоняющихся точек $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_3$, $\text{HOCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$.

2. pK_a фосфиновых, pK_{a1} , pK_{a2} фосфиновых и pK_{a1} , pK_{a2} , pK_{a3} фосфорной кислот.

Исходя из корр. № 2 табл. I, мы рассчитали $\text{pK}_{a2}(\text{calc.})$. Разность $\Delta\text{pK}_a = \text{pK}_{a2}(\text{exp}) - \text{pK}_{a2}(\text{calc.})$ должна выражать резонансный вклад заместителя O^- . Полученные величины ΔpK_a лежат в пределах 3.15.* Соединения, для которых $\Delta\text{pK}_a < 2,9$, исключены при дальнейшем анализе. Расчет величин pK_a ароксифосфиновых и pK_{a1} , pK_{a2} ароксифосфиновых кислот привел к величинам $\Delta\text{pK}_a(\text{p-XO})$, которые значимо отличаются (в отличие от результатов⁵) от таковых для заместителей типа RO но хорошо согласуются между собой. Поэтому заместители p-XO ниже выделены в отдельный структурный тип.

В таблице 2 представлены результаты анализа pK_a фосфиновых, pK_{a1} , pK_{a2} фосфиновых, pK_{a1} , pK_{a2} и pK_{a3} фосфорной кислот по уравнению

* Для кислот с алкильными заместителями среднее $\overline{\Delta\text{pK}_a} = 3,3$ для кислот с электроотрицательными заместителями среднее $\overline{\Delta\text{pK}_a} = 3,1$.

$$pK_a = a_0 + a_1 \sum \sigma^* + a_2 \sigma_I^* \sigma_2^* + a_3 \sum E_s + a_4 n_{RO} +$$

$$+ a_5 n_{X\emptyset} + a_6 n_{O^-} + a_7 n_{X\emptyset O} \quad (3)$$

где n_{RO} , $n_{X\emptyset}$, n_{O^-} , $n_{X\emptyset O}$ — числа заместителей RO ($R = H, Alk$); $p-$, $m-X\emptyset$, O^- , $p-X\emptyset O$ соответственно.

По причинам, описанным в предыдущем разделе, от корр. № 4 табл.2 отклоняются 14 точек, описываемых корр. № 1. Потому основной корреляцией в табл.2 следует считать корр. № 1. Неучет электростатического взаимодействия между атомами O^- приводит к увеличению резонансного вклада O^- на величину электростатической поправки; остальные коэффициенты остаются без изменения (см. №2, №1 табл.2). Высокие показатели корр. № 3 и совпадение ее коэффициентов с таковыми в корр. № 1 показывают, что и в этом случае арилзамещенные кислоты составляют единую совокупность с остальными кислотами.

Отличие коэффициентов a_2 и a_3 корр. № 3 табл.2 от соответствующих коэффициентов корр. № 2 табл.1 может быть связано со значительным расширением интервала изменения коррелируемой величины (от 2,3ед. для табл.1 до 8,3ед., или до 11,2ед. без учёта статистических и электростатических поправок, табл.2). Остальные коэффициенты корр. № 3 табл.2 совпадают с соответствующими коэффициентами корр. № 2 табл.1, т.е. pK_a фосфиновых, фосфоновых и фосфорной кислот составляют единую совокупность в рамках ур. (3). Резонансные вклады заместителей, полученные в корр. № 3 табл.2, и рассчитанные из этой корреляции резонансные вклады заместителей

RS^* ($R = Et, Pr, i-Pr, n-Bu$) и NH_2^{**} приведены в таблице 3.

* Соответствующие величины pK_a взяты из 8,9.

** Оценка pK_a аминокислоты взята из 10.

Таблица 2.

Результаты^а анализа rK_a фосфиновых,
 rK_{aI} , rK_{a2} фосфиновых и rK_{aI} , rK_{a2}
 и rK_{a3} фосфорной кислот по ур. (3)

Коэф- ты и пока- затели корре- ляции	№ 1 ^б	№ 2 ^в	№ 3 ^г	№ 4 ^д
a_0	3,075 \pm 0,055	3,075 \pm 0,054	3,112 \pm 0,046	3,382 \pm 0,041
a_1	-1,374 \pm 0,046	-1,357 \pm 0,046	-1,358 \pm 0,040	-1,458 \pm 0,028
a_2	0,161 \pm 0,042	0,163 \pm 0,042	0,166 \pm 0,037	0,286 \pm 0,030
a_3	-0,230 \pm 0,027	-0,230 \pm 0,076	-0,230 \pm 0,024	-0,321 \pm 0,018
a_4	1,259 \pm 0,077	1,250 \pm 0,076	1,221 \pm 0,084	1,095 \pm 0,044
a_5	0,271 \pm 0,076	0,263 \pm 0,091	0,256 \pm 0,041	0,200 \pm 0,027
a_6	3,242 \pm 0,054	4,486 \pm 0,041	3,160 \pm 0,041	2,945 \pm 0,039
a_7	1,815 \pm 0,079	1,813 \pm 0,079	1,790 \pm 0,078	1,758 \pm 0,076
n	72	72	109	95
R	0,9963	0,9976	0,9967	0,9988
S_0	0,182	0,181	0,166	0,106

^аПредварительно исключены точки для соединений

$OSCl_2P(O)(OH)_2$, $CF_3P(O)(OH)_2$, $p-CN\emptyset(H)P(O)OH$, $p-Me\emptyset(CH_2Cl)P(O)OH$,
 $CF_3(O^-)P(O)OH$, $p-NO_2\emptyset(O^-)P(O)OH$, $p-Me\emptyset(O^-)P(O)OH$,
 $p-NH_2SO_2\emptyset(O^-)P(O)OH$, $p-OOC\emptyset(O^-)P(O)OH$, $m-NO_2\emptyset(O^-)P(O)OH$,
 $m-OOC\emptyset(O^-)P(O)OH$.

^бКорреляции без учета соединений, в которых X-замещенные фенилы. Из-за значимых отклонений исключены $CHCl_2P(O)(OH)_2$, $BrCH_2CH_2(O^-)P(O)OH$.

^вКорреляция без учета соединений, в которых X-замещенные фенилы, без учета электростатической поправки ($\Delta rK_{a(ев)}$)
 Из-за значимого отклонения исключены те же точки, что и в корр. № 1.

^гКорреляция с учетом соединений с замещенными фенилами. Из-

за значимых отклонений исключены те же точки, что и в корр. № I.

ДКорреляция получена из корр. № 3 после исключения отклоняющихся точек $(Me)_2P(O)OH$, $(Et)_2P(O)OH$, $(Pr)_2P(O)OH$, $(i-Pr)_2P(O)OH$, $(Bu)_2P(O)OH$, $(t-Bu)_2P(O)OH$, $(EtO)_2P(O)OH$, $(PrO)_2P(O)OH$, $(BuO)_2P(O)OH$, H_3PO_4 , $t-BuP(O)(OH)_2$, $Pr(Ph)P(O)OH$.

Таблица 3.

Резонансные вклады заместителей различных структурных типов.

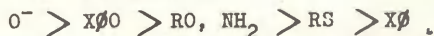
Тип заместителя	n	ΔpK_a
NH_2	1 ^a	1,215 \pm 0,166
RO (R= H, Alk)	5I ^b	1,221 \pm 0,063
RS (R= Alk)	6 ^b	0,695 \pm 0,082
$p-XO$ (X=H, Me, Br)	5 ^b	1,790 \pm 0,078
O^-	40 ^b	3,160 \pm 0,041
$X:\emptyset$	42 ^b	0,256 \pm 0,041

^aРасчитано для $NH_2(O^-)P(O)OH$ (см.²⁷) из корр. № 3 табл. 2.

^bВеличины из корр. № 3 табл. 2.

^aРасчитано для $PrS(Me)P(O)OH$, $i-PrS(Me)P(O)OH$, $EtS(Et)P(O)OH$, $PrS(Et)P(O)OH$, $PrS(Ph)P(O)OH$, $BuSP(O)(OH)_2$ (см.^{8,9}) из корр. № 3 табл. 2.

Заместители по их способности к резонансу с реакционным центром располагаются в ряд



Воспроизводимость величин pK_a фосфорорганических кислот, измеренных методом потенциометрии, согласно оценкам^{II, 12}, составляет $\pm 0,04 - 0,05$ ед. pK_a . Нами использованы значения pK_a , полученные при температурах 20 - 25 °C. Расхождение

оценок pK_a в этом температурном интервале, по данным¹³, составляет $\approx 0,03$ ед. pK_a . Если учесть, что в некоторых случаях используемые нами величины усреднены по данным нескольких авторов, то неопределенность коррелируемых величин pK_a составит не меньше 0,1 ед. Следовательно, корреляции табл. 2 близки к адекватности.

Абсолютные величины коэффициентов чувствительности этих корреляций говорят о том, что заместители оказывают влияние на процесс диссоциации фосфорорганических кислот в основном по индукционному и резонансному механизмам. Электроотрицательные заместители по индукционному механизму дестабилизируют ($a_1 < 0$), а заместители, способные к резонансу, стабилизируют ($a_5, a_6, a_7 > 0$) исходное состояние процесса. Разность $\Delta G_{(Pc)}^* = G^*(MeP(O)OH) - G^*(MeP(O)O^-)$, рассчитанная при условии $a_1 = -\Delta G_{(Pc)}^*/2,3RT$ (см. ур. (I)), составляет 0,66. Для диссоциации алифатических карбоновых кислот в воде (25°C) эта величина (см.²²) 0,77. Учитывая, что $G^*(MeP(O)OH) = 1,47$ *, получаем $G^*(MeP(O)O^-) = 0,81$, тогда как (см.²²) $G^*(COOH) = 1,70$ и $G^*(COO^-) = 0,93$. Таким образом, близость величин ΔG^* двух серий вытекает из близости G^* соответственно для начального и конечного состояний реакционных центров в этих сериях. Свободный член, корреляций, как того требует ППЛ, совпадает с $pK_a(Me_2P(O)OH)$. Значимость a_3 свидетельствует о различном статическом влиянии заместителей на фрагменты $P(O)OH$ и $P(O)O^-$, что можно объяснить, например, различной сольватацией реакционного центра в начальном и конечном состояниях, как это имеет место при диссоциации арилуксусных кислот¹⁴. Значимость коэффициента a_2 в корреляциях табл. 2 формально свидетельствует о наличии в данном случае перекрестного члена, однако его малая величина, а так же незначимость

* вычислено из корреляции²¹ величин $G^*(X_1 X_2 PO)$ от природы X_1 и X_2 .

Таблица 4.

Результаты анализа рКа фосфиновых,
 $\text{pK}_{a1}, \text{pK}_{a2}$ фосфиновых и $\text{pK}_{a1}, \text{pK}_{a2}$
 и pK_{a3} фосфорной кислот по ур.(3)
 без перекрестного члена.

Коэф-ты и показатели корреляций	№ I ^a	№ 2 ^b
a_0	$3,042 \pm 0,053$	$2,931 \pm 0,033$
a_1	$-1,280 \pm 0,040$	$-1,189 \pm 0,025$
a_3	$-0,234 \pm 0,029$	$-0,188 \pm 0,019$
a_4	$1,275 \pm 0,065$	$1,212 \pm 0,040$
a_5	$0,162 \pm 0,044$	$0,235 \pm 0,027$
a_6	$3,143 \pm 0,045$	$3,034 \pm 0,029$
a_7	—	—
n	109	91
R	0,995	0,998
S_0	0,190	0,112

^a Исключены из-за значимых отклонений точки для соединений
 $\text{CCl}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{CF}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{PhOP}(\text{O})(\text{OH})_2$,
 $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$,
 $(p\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{CF}_3(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$,
 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $p\text{-OOC}_6\text{H}_4(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $m\text{-OOC}_6\text{H}_4(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$.

^b Корреляция получена из корр. № I после исключения всех
 отклоняющихся точек $\text{CHCl}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{CH}_2\text{ClP}(\text{O})(\text{OH})_2$,
 $\text{CH}_2\text{BrP}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $m\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{Me}(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$,
 $\text{Et}(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{Pr}(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $i\text{-Pr}(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{Bu}(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$,
 $i\text{-Bu}(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $s\text{-Bu}(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $t\text{-Bu}(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $n\text{co-Fe}(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$,
 $\text{I}, \text{I Me}_2\text{Pr}(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{HOCH}_2(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{Me}_3\text{SiCH}_2(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$,
 $\text{MeO}(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $(\text{O}^-)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$.

в корреляциях табл. I, побудила нас провести анализ величин rK_a по ур. (3) без перекрестного члена. Результаты представлены в табл. 4. Очевидно, что даже до исключения всех отклоняющихся точек качество корр. № I достаточно хорошее и мало отличается от качества корр. № 3 табл. 2, а их коэффициенты чувствительности не различаются в пределах ошибок.

Коэффициенты a_1 и a_2 в корреляциях табл. 2 могут быть смещены относительно истинных значений из-за неортогональности параметров $\sum G^* G_1^* G_2^*$ (см. I). Другие параметры ур. (3) так же закоррелированы между собой и параметрами $\sum G^*$ и $G_1^* G_2^*$, причем из-за многосторонней закоррелированности оценка одного из коэффициентов может существенно меняться без заметного изменения других коэффициентов. Для проверки возможности смещенности проведен модельный расчет. По уравнению*

$$y = 3,04 - 1,133 \sum G^* + 0,366 G_1^* G_2^* - 0,198 E_s + 0,592 n_{(RO)} + 0,089 n_{(X\phi)} + 2 n_0 \quad (4)$$

с точностью $\pm 0,1$ вычислены значения y . Затем, используя, соответствующие значения констант G^* и E_s и факторов $n_{(RO)}$, $n_{(X\phi)}$, $n_{(O^-)}$ для всех заместителей X_1 и X_2 , представленных в табл. 7, эти значения обработаны методом наименьших квадратов по полному ур. (3) и по ур. (3) без перекрестного члена с целью определения коэффициентов a_0 и a_6 . Результаты приведены в табл. 5. Очевидно, что коэффициенты корр. № I в пределах их ошибок совпадают с таковыми в ур. (4), т.е. не происходит перераспределения величин коэффициентов a_0 и a_6 . Следовательно, можно принять, что оценки коэффициентов a_0 и a_6 в корреляциях табл. 2 также являются истинными. С другой стороны, исключение перекрестного члена корр. № 2 табл. 5 не приводит к заметным изменениям значений коэффици-

* $a_0 = rK_a(Me_2P(O)OH)$. Коэффициент a_6 выбран произвольно. Остальные коэффициенты взяты из ур. для G^* (см. 5), причем a_2 удвоен, как того требует ур. (I4).

Таблица 5.

Результаты обработки по ур.(3) величин у,
вычисленных по ур.(4) для соединений^а,
перечисленных в табл.7.

Коэф-ты и показатели корреляций	№ 1	№ 2 ^б	№ 3 ^в
a_0	$3,040 \pm 0,08$	$2,932 \pm 0,045$	$3,042 \pm 0,025$
a_1	$-1,138 \pm 0,007$	$-0,954 \pm 0,036$	$-1,098 \pm 0,022$
a_2	$0,361 \pm 0,007$	—	—
a_3	$-0,203 \pm 0,004$	$-0,191 \pm 0,024$	$-0,174 \pm 0,013$
a_4	$0,599 \pm 0,010$	$0,684 \pm 0,059$	$0,617 \pm 0,037$
a_5	$0,094 \pm 0,007$	$0,100 \pm 0,040$	$0,159 \pm 0,023$
a_6	$1,999 \pm 0,007$	$1,997 \pm 0,40$	$1,967 \pm 0,022$
n	106	106	86
r	0,9998	0,9931	0,9980
s_0	0,030	0,171	0,090

^а Величины у не были вычислены для соединений 34,43,67-72, I22 (см. в табл.7)

^б Именно эта корреляция должна сопоставляться с корреляциями величин rK_a , т.к. в величинах у, в отличие от экспериментальных оценок rK_a , отсутствуют систематические и случайные ошибки, ухудшающие качество корреляций (см.табл.2 и I)

^в Получено из корр.№ 2 после исключения всех значимо отклоняющихся точек $(MeO)_2P(O)OH$, $(EtO)_2P(O)OH$, $(PrO)_2P(O)OH$, $(BuO)_2P(O)OH$, $(HexO)_2P(O)OH$, $BuOP(O)(OH)_2$, $CH_2ClP(O)(OH)_2$, $CHCl_2P(O)(OH)_2$, $CF_3P(O)(OH)_2$, $PhP(O)(OH)_2$, $p-NO_2\phi P(O)(OH)_2$, $p-Me\phi P(O)(OH)_2$, $m-NO_2\phi P(O)(OH)_2$, $m-Br\phi P(O)(OH)_2$, $m-Cl\phi P(O)(OH)_2$, $BrCH_2CH_2P(O)(OH)_2$.

Таблица 6.

Результаты^а анализа $pK_{\text{и}}$ фосфиновых,
 $pK_{\text{а1}}$, $pK_{\text{а2}}$ фосфоновых, $pK_{\text{а1}}$, $pK_{\text{а2}}$ и
 $pK_{\text{а3}}$ фосфорной кислот по ур.(5)

Козф-ты и показатели корреляций	№ 1 ^б	№ 2 ^в	№ 3 ^г
a_0	$3,016 \pm 0,042$	$3,055 \pm 0,037$	$2,994 \pm 0,026$
a_1	$-1,322 \pm 0,026$	$-1,307 \pm 0,025$	$-1,342 \pm 0,019$
a_2	$0,120 \pm 0,026$	$0,123 \pm 0,025$	$0,071 \pm 0,019$
a_3	$-0,215 \pm 0,014$	$-0,214 \pm 0,018$	$-0,170 \pm 0,014$
a_4	$1,037 \pm 0,014$	$1,066 \pm 0,011$	$0,998 \pm 0,001$
n	72	109	94
R	0,9974	0,9972	0,9986
S_0	0,144	0,143	0,095

^а Предварительно исключены точки для соединений
 $\text{SnCl}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{SnCl}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{CF}_3\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $p\text{-CN}\phi\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$,
 $\text{CF}_3(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})\text{OH}$, $p\text{-Me}\phi\text{O}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{P}(\text{O})\text{OH}$, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})\text{OH}$,
 $p\text{-NO}_2\phi(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})\text{OH}$, $p\text{-Me}_2\text{N}\phi(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})\text{OH}$, $p\text{-NH}_2\text{SO}_2\phi(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})\text{OH}$,
 $p\text{-OOC}\phi\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $m\text{-NO}_2\phi(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})\text{OH}$, $m\text{-OOC}\phi(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})\text{OH}$.

^б Корреляции без учёта соединений, в которых X_1 -замещённый
 фенил.

^в Корреляция с учётом соединений с замещёнными фенилами.

^г Корреляция получена из корр. №2 после исключения всех от-
 клоняющихся точек $\text{Bu}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $t\text{-Bu}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$,
 $(\text{PrO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, H_3PO_4 , $\text{CH}_2\text{ClP}(\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$,
 $(p\text{-Me}\phi)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, $i\text{-Me}_2\text{Pr}(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})\text{OH}$, $\text{Et}(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})\text{OH}$, $\text{Pr}(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})\text{OH}$,
 $\text{Bu}(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})\text{OH}$, $s\text{-Bu}(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})\text{OH}$, $\text{BrCH}_2(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})\text{OH}$,
 $\text{Me}_3\text{SiCH}_2(\text{O}^-)\text{P}(\text{O})\text{OH}$.

ентов, кроме незначительного изменения значения a_I . Таким образом, даже в том случае когда перекрестный член априорно значим, его исключение не приводит к существенному изменению качества корреляции и коэффициентов чувствительности, но влечет за собой исключение большого числа точек, для которых величина $G_I^* G_2^*$ существенно отличается от нуля. Резюмируя выше изложенное, можно сказать, что мы не получили прямого* подтверждения наличия перекрестного члена в ур. (3), хотя у нас нет и доказательств, подтверждающих его отсутствие.

В табл.6 приведены результаты обработки величин pK_a по уравнению

$$pK_a = a_0 + a_1 \sum G_i^* + a_2 G_I^* G_2^* + a_3 \sum E_{Si} + a_4 \sum \Delta pK_{ai} \quad (5)$$

с одним резонансным параметром $\sum \Delta pK_{ai}$. Оценки последнего взяты из корр. № 3 табл.2. Предварительно исключены те же точки, что и в корреляциях табл.2, по причинам, описанным выше, кроме того исключены точки для соединений

$Cl_2CH(OH)P(O)OH$, $BzCH_2CH_2(O^-)P(O)OH$ как максимально отклоняющиеся от корреляций табл. 2. Из корреляций табл.6 основной является корр. № I; включение арилфосфоновых и моноарилфосфиновых кислот приводит к исключению ряда точек, описывающихся в корр. № I, практически не изменяя коэффициентов и показателей корреляции. Корр. № 2 табл.6, несмотря на то, что она может быть улучшена исключением 15 точек, имеет достаточно высокие статистические показатели и более адекватна чем корр. № 3 табл.2. При этом фактор чувствительности вклада $\sum \Delta pK_{ai}$ не отличается от единицы.

3. Соотношение величин pK_{a1} и pK_{a2} .

Для первой ступени диссоциации фосфоновых кислот, согласно ур.(5)

* Косвенные доказательства см. в разделе 3.

$$pK_{aI} = a_0 - q + a_I \zeta_x^* + a_I \zeta_{OH}^* + a_2 \zeta_x^* \zeta_{OH}^* + \\ + a_3 E_{s(x)} + a_3 E_{s(OH)} + \Delta pK_{a(x)} + \Delta pK_{a(OH)} \quad (6)$$

Для второй ступени диссоциации

$$pK_{a2} = a_0 + q + \Delta pK_{a(es)} + a_I \zeta_x^* + a_I \zeta_{O^-}^* + \\ + a_2 \zeta_x^* \zeta_{O^-}^* + a_3 E_{s(x)} + a_3 E_{s(O^-)} + \Delta pK_{a(x)} + \\ \Delta pK_{a(O^-)} \quad (7)$$

где q - статистическая и $\Delta pK_{a(es)}$ - электростатическая поправки.

Преобразуя ур.(6) относительно ζ_x^* и подставляя полученное выражение в ур. (7), получаем

$$pK_{a2} = B_0 - (B_I/A_I) A_0 + a_3 (I - B_I/A_I) E_{s(x)} + \\ + (I - B_I/A_I) \Delta pK_{a(x)} + (B_I/A_I) pK_{aI} \quad (8)$$

где $A_0 = a_0 - q + a_I \zeta_{OH}^* + a_3 E_{s(OH)} + \Delta pK_{a(OH)}$;

$$A_I = a_I + a_2 \zeta_{OH}^* ;$$

$$B_0 = a_0 + q + \Delta pK_{a(es)} + a_I \zeta_{O^-}^* + a_3 E_{s(O^-)} + \\ + \Delta pK_{a(O^-)} ;$$

$$B_I = a_I + a_2 \zeta_{O^-}^* ;$$

Если в ур.(5) перекрестный член в действительности не значим ($a_2 = 0$), то $B_I/A_I = I$ и

$$pK_{a2} = (B_0 - A_0) + pK_{aI} \quad (9)$$

т.е. между pK_{a2} и pK_{aI} должна существовать линейная зависимость с угловым коэффициентом, равным единице*. Если

* Грубая корреляция $pK_{a2} = 1,07 pK_{aI} + 4,60$; $r = 0,96$ найдена в работе¹⁵, причем, удовлетворительный коэффициент корреляции получен только благодаря включению pK_{a3} фосфорной кислоты, что в два раза расширило интервал изменения коррелируемых величин.

$a_2 > 0$, то в координатах pK_{a2} и pK_{a1} удовлетворительная линейная зависимость с наклоном несколько большим единицы должна существовать только для заместителей, которые неспособны к сопряжению и для которых $E_s = 0$. Реальная зависимость экспериментальных* pK_{a2} от pK_{a1} приведена на рис.2.

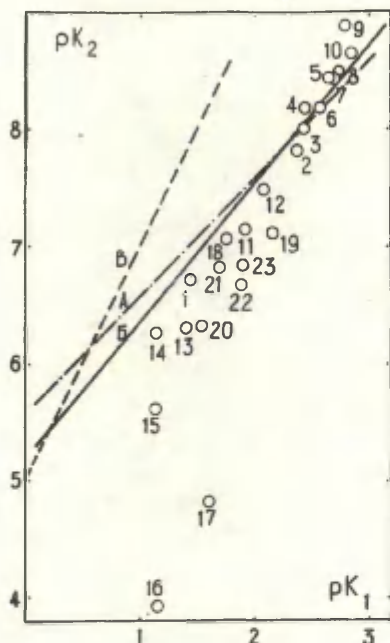


Рис. 2
Зависимость** экспериментальных pK_{a1} от pK_{a2} фосфоновых кислот $XP(O)OH$ с различными заместителями
 $X = 1.H, 2.Me, 3.Et, 4.Pr, 5.i-Pr, 6.Bu, 7.i-Bu, 8.s-Bu, 9.t-Bu, 10.nec-Pr, 11.NOCH_2, 12.PhCH_2, 13.ClCH_2, 14.BrCH_2, 15.Cl_2CH, 16.CF_3, 17.CCl_3, 18.Ph, 19.OH, 20.MeO, 21.EtO, 22.PrO, 23.BuO$.

С другой стороны, ур.(6) и (7) можно преобразовать следующим образом

* Без статистических и электростатических поправок.

** Прямая А проведена по ур.(8) для заместителей не способных к сопряжению, для которых $E_s = 0$. Прямая Б проведена по ур.(9). Прямая В проведена по ур.(23).

$$pK_{aI} + q - a_I \zeta_{OH}^* - a_2 \zeta_X^* \zeta_{OH}^* - a_3 E_s(OH) - \\ - \Delta pK_{a(OH)} = a_0 + a_I \zeta_X^* + a_3 E_s(X) + \Delta pK_{a(X)} \quad (I0)$$

$$pK_{a2} - q - \Delta pK_{a(es)} - a_I \zeta_O^* - a_2 \zeta_X^* \zeta_O^* - \\ - a_3 E_s(O^-) - \Delta pK_{a(O^-)} = a_0 + a_I \zeta_X^* + a_3 E_s(X) + \\ + \Delta pK_{a(X)} \quad (II)$$

Приравняв левые части ур.(I0) и (II), при условии

$\zeta_O^* = 0$ и $E_s(OH) = E_s(O^-) = 0$, получим

$$pK_{a2} = A_0 - a_2 \zeta_X^* \zeta_{OH}^* + pK_{aI} \quad (I2)$$

$$\text{где } A_0 = 2q + \Delta pK_{a(es)} + \Delta pK_{a(O^-)} - a_I \zeta_{(OH)}^* - \\ - \Delta pK_{a(OH)}$$

Из ур.(I2) следует, что при условии $a_2 \neq 0$, разность

$\Delta pK_a = pK_{a2} - pK_{aI}$ должна линейно зависеть от ζ_X^* .

$$\Delta pK_a = pK_{a2} - pK_{aI} = A_0 + A_I \zeta_X^* \quad (I3)$$

где A_0 - то же, что и в ур.(I2), $A_I = -a_2 \zeta_{OH}^*$.

Между величинами $\Delta pK_a = pK_{a2} - pK_{aI}$ и ζ_X^* действительно существует корреляция (см. рис. 3). Максимально от прямой на рис. 3 отклоняются точки для $CF_3P(O)OH_2$ и $CCl_3P(O)(OH)_2$.

Нетрудно заметить, что $pK_{aI}(CF_3P(O)OH_2)$ и $pK_{aI}(CCl_3P(O)(OH)_2)$ значительно отклоняются от всех корреляций, приведенных в данной работе. Оценка $pK_{aI}(CF_3P(O)(OH)_2)$ незначительно, но значительно отклоняется от приведенных корреляций, однако оценка $pK_{a2}(CCl_3P(O)(OH)_2)$ хорошо описывается этими корреляциями. Точки, соответствующие трифтор- и трихлорфосфоновым кислотам, максимально отклоняются и от прямой А на рис.2, причем это отклонение не может быть объяснено стерическими факторами (в этом случае точки должны отклоняться в другую сторону). То обстоятельство, что $pK_{a2}(CCl_3P(O)(OH)_2)$ хорошо описывается корреляциями табл.2 и 6, дает основание предположить, что оценки величин pK_{aI} этих соединений ошибочны. Трифтор- и трихлор-

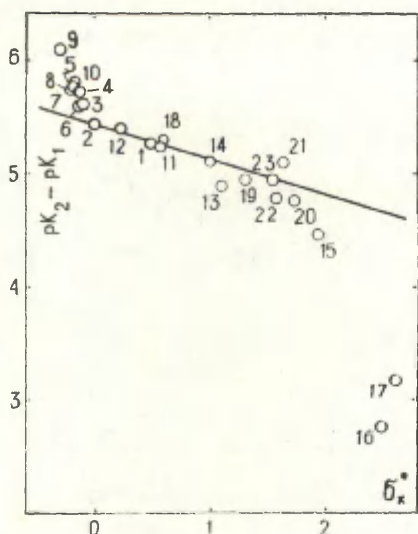


Рис. 3

Зависимость
 $\Delta pK_a = pK_{a1} - pK_{a2}$
 фосфоновых кислот
 $XP(O)(OH)_2$ от σ_x^* .
 №№ точек см. на
 рис. 2

фосфоновые кислоты являются сильными кислотами и их pK_{a1} лежат в области, где потенциометрическое определение pK_a не может привести¹⁶⁻¹⁸ к точным результатам. Если в ур.(13) подставить численные значения коэффициентов из корр. № 2 табл.6, получим

$$\Delta pK_a = pK_{a2} - pK_{a1} = 5,59 - 0,211\sigma_x^* \quad (13a)$$

Статистический анализ величин ΔpK_a по ур.(13), приводит к корреляции

$$\Delta pK_a = pK_{a2} - pK_{a1} = (5,606 \pm 0,042) + (-0,467 \pm 0,045)\sigma_x^* \quad (13б)$$

$$n = 21^*; \quad r = 0,9207; \quad s_0 = 0,161;$$

Существование зависимости, описываемой ур.(13), в пределах ошибки приведенной корреляции, свидетельствует в пользу

* Без учета $C_6F_3P(O)(OH)_2$ и $CCl_3P(O)(OH)_2$

значимости перекрестного члена в уравнениях (3) и (5). Различие факторов чувствительности ур.(I3а) и корреляции ур.(I3б), может быть связано с низким значением r последней.

4. К проблеме постоянных G^Φ .

В работах^{I,5} показано, что постоянные G^Φ должны описываться как

$$G_X^\Phi = G_{X0}^\Phi + \rho G_X^* + 0,5\delta G_X^{*2} + \delta E_{v(X)} + \Delta G_X^\Phi \quad (I4)$$

где ρ , δ имеют тот же смысл, что и в ур.(I), а ΔG_X^Φ - резонансный вклад заместителя X.

Или

$$G_X^\Phi = a_0 + a_1 G_X^* + a_2 G_X^{*2} + a_3 E_{v(X)} + a_4 n_{RO} + a_3 n_{RS} + a_5 n_{X\phi} \quad (I5)$$

В работе⁵ для совокупности G^Φ -констант найдено

$$G_X^\Phi = -0,93 + 1,133 G_X^* - 0,183 G_X^{*2} + 0,198 E_{v(X)} - 0,592 n_{RO} - 0,205 n_{RS} - 0,089 n_{X\phi} \quad (I6)$$

$$n = 63 ; r = 0,989 ; s_0 = 0,078 ;$$

Коэффициенты корр. (I6) отличаются от таковых в корреляциях табл.2.

В работе^I показано, что оценки для $a_1 \div a_3$ корр.(I6) смещены. С другой стороны, результаты⁵ свидетельствуют о несмещенности оценок резонансных вкладов заместителей ($a_4 \div a_6$) корр.(I6). Следовательно, только неортогональностью факторов нельзя объяснить различия коэффициентов корр.(I6) и корреляций табл.2. Однако, величинами^{I9} G^Φ для электроотрицательных заместителей, не имеющих n - или π -электронов на α -атоме, вычислены из pK_a фосфоновых кислот без учета статистических поправок и, как правило, занижены (содержат систематические ошибки), тогда как величины G^Φ алкилов свободны от таких ошибок. Это могло

привести к смещению величин коэффициентов уравнения, описывающего ΣG^Φ для неспособных к сопряжению заместителей (см. I), которое является базовым для корр. (I6), и как следствие, к заниженным резонансным вкладам ΔG^Φ .

В шкале G^Φ величины pK_a фосфиновых и pK_{aI} фосфоновых кислот описываются уравнением

$$pK_a = pK_{a0} - \rho_1^\Phi \Sigma G_1^\Phi \quad (I7)$$

При этом авторами I9,20 получена корреляция

$$pK_a = 1,00 - (0,99 \pm 0,03) \Sigma G_1^\Phi \quad (I8)$$

$$n = 58 ; r = 0,976 ;$$

К сожалению, для этой корреляции авторы не указали ошибку и отклонения отдельных точек. Поэтому мы провели анализ pK_a фосфиновых и pK_{aI} фосфоновых кислот по ур. (I7) (с учетом статистических поправок)

$$pK_a = (1,285 \pm 0,031) - (0,940 \pm 0,025) \Sigma G^\Phi$$

$$n = 61^* ; r = 0,9828 ; S_0 = 0,123$$

Показатели этой корреляции не лучше таковых для табл. I, а свободный член не совпадает с $pK_a(H_2P(O)OH)$.

Для описания второй ступени диссоциации фосфоновых кислот авторы шкалы G^Φ предложили уравнение

$$pK_{a2} = pK_{a20} - \rho_2^\Phi G_x^\Phi \quad (I9)$$

Для 47 фосфоновых кислот ими получено I9,20 уравнение

$$pK_{a2} = 6,13 - (1,79 \pm 0,08) G_x^\Phi \quad (20)$$

$$n = 47 ; r = 0,955$$

свободный член которого также отличается от $pK_{a2}(HP(O)(OH)_2)$. Если рассматривать вторую ступень диссоциации фосфоновых кислот, как диссоциацию кислот с заместителем O^- , то ур. (I7) для pK_{a2} примет вид

* из-за значимых отклонений исключены точки I0, I3, I4, I7, 34, 35, 68-73 (см. табл. 7)

$$pK_{a2} = pK_{aI}(H_2P(O)OH) - q - \Delta pK_{a(es)} - \rho \sigma_{(O^-)} - \rho \sigma_x \quad (21)$$

где q - статистическая поправка, $\Delta pK_{a(es)}$ - электростатическая поправка. Причем, выражение

$$pK_a(H_2P(O)OH) - \Delta pK_{a(es)} - \rho \sigma_{(O^-)}$$

должно быть равно $pK_{a2}(HP(O)OH)_2$, а ρ в ур.(21) должно иметь ту же величину, что и в ур.(17). С этой точки зрения нам не понятно различие величин ρ в корр. (18) и (20)*.

В рамках ур. (17) и (19) зависимость между pK_{aI} и pK_{a2} фосфоновых кислот должна иметь вид

$$pK_{a2} = (pK_{a20} - (\rho_2/\rho_I)pK_{a0} - \rho_2 \sigma_{OH}^\phi) + (\rho_2/\rho_I) pK_{aI} \quad (22)$$

или с учетом параметров корр. (18) и (20)

$$pK_{a2} = 5,02 + 1,81 pK_{aI} \quad (23)$$

На рис.2 проведена прямая В, соответствующая ур. (23).

Для 50% этанола величины ρ в ур.(17) и (19) совпадают (см. 20).

Таблица 7.
Использованные в настоящей работе pK_a (H_2O , 20 - 25°C) кислот $X_1X_2P(O)OH$.

№	X_1		X_2	pK_a	Литература	
	2	3			4	5
I	H	H	H	I, I	32, 34	
2	Me	Me	Me	3, 04	28, 30, 31	
3	Et	Et	Et	3, 29	28	
4	Pr	Pr	Pr	3, 46	28	
5	1-Pr	1-Pr	1-Pr	3, 56	28	
6	Bu	Bu	Bu	3, 32	28, 30, 31	
7	1-Bu	1-Bu	1-Bu	4, 24	8	
8	EtO	Me	Me	2, 25	8	
9	1-PrO	Me	Me	2, 38	8	
10	EtO	Et	Et	2, 27	8	
11	MeO	MeO	MeO	I, 29	27	
12	EtO	EtO	EtO	I, 45	27, 34	
13	PrO	PrO	PrO	I, 59	27	
14	BuO	BuO	BuO	I, 74	I2, 27	
15	HexO	HexO	HexO	2, 02		
16	H	HO	HO	I, 73 ^a	10	
I	HO	HO	HO			
17	HO	HO	HO			27, 13, 23
18	Me	HO	HO			34, 35, 10
19	Et	HO	HO			26, 28, 13,
20	Pr	HO	HO			34, 8
21	1-Pr	HO	HO			28
22	Bu	HO	HO			28, 34, 10
23	1-Bu	HO	HO			28
24	s-Bu	HO	HO			28
25	t-Bu	HO	HO			28
26	I, IMe ₂ Pr	HO	HO			28
27	neo-Fe	HO	HO			28
28	MeO	HO	HO			27
29	EtO	HO	HO			27, 34
30	PrO	HO	HO			27
31	BuO	HO	HO			27

I	2	3	4	5
32	ClCH ₂	HO	1,7 ^a	29
33	Cl ₂ CH	HO	1,44 ^a	29
34	Cl ₃ C	HO	1,93 ^a	16,29
35	F ₃ C	HO	1,46 ^a	26
36	BrCH ₂	HO	1,44 ^a	29
37	BrCH ₂ CH ₂	HO	2,55 ^a	37
38	ICH ₂	HO	1,6 ^a	29
39	HOCH ₂	HO	2,21 ^a	29
40	PhCH ₂	HO	2,38 ^a	33,37
41	Me ₃ SiCH ₂	HO	3,52 ^a	33
42	Ph	Ph	1,75	36
43	Ph	H	1,75	36
44	p-CN ϕ	H	1,49	36
45	p-Me ϕ	H	1,83	36
46	p-Cl ϕ	H	1,57	36
47	p-HOOC ϕ	H	1,32	36
48	m-Cl ϕ	H	1,35	36
49	m-Br ϕ	H	1,39	36
50	Ph	Pr	2,71	10
51	p-Cl ϕ	Me	2,39	8
52	p-Me ϕ	p-Me ϕ	2,47	30

I	2	3	4	5
53	Ph	HO	2,05 ^a	32,33,36
54	p-NC ₂ ϕ	HO	1,54 ^a	32
55	p-NH ₂ SO ₂ ϕ	HO	1,72 ^a	32
56	p-HOOC ϕ	HO	1,8 ^a	32
57	p-Br ϕ	HO	1,9 ^a	33
58	p-Cl ϕ	HO	1,96 ^a	13
59	p-HO ϕ	HO	2,29 ^a	32
60	p-EtO ϕ	HO	2,36 ^a	32
61	p-Me ϕ	HO	2,29 ^a	32
62	p-MeO ϕ	HO	2,32 ^a	33
63	m-NO ₂ ϕ	HO	1,6 ^a	32
64	m-Br ϕ	HO	1,84 ^a	32
65	m-Cl ϕ	HO	1,85 ^a	32
66	m-HOOC ϕ	HO	1,85 ^a	32
67	m-HO ϕ	HO	2,08 ^a	32
68	PhO	PhO	1,85	12
69	p-Me ϕ O	p-Me ϕ O	1,45	30
70	p-Br ϕ C	p-Br ϕ O	1,54	31
71	p-Me ϕ O	ClCH ₂	1,75	31
72	PhO	HO	1,95 ^a	31
73	p-Me ϕ C	HO	1,85 ^a	31

I	2	3	4	5
74	H	0 ⁻	5,2 ^c	27
75	Me	0 ⁻	6,32 ^c	27,28,34
76	Et	0 ⁻	6,55 ^c	28
77	Pr	0 ⁻	6,69 ^c	28,34
78	1-Pr	0 ⁻	6,94 ^c	28
79	Bu	0 ⁻	6,69 ^c	28
80	1-Bu	0 ⁻	6,93 ^c	28
81	s-Bu	0 ⁻	6,98 ^c	28
82	t-Bu	0 ⁻	7,38 ^c	28
83	neo-Pe	0 ⁻	7,15 ^c	28
84	1,1Me ₂ Pr	0 ⁻	7,46 ^c	28
85	HOCH ₂	0 ⁻	5,65 ^c	29
86	PhCH ₂	0 ⁻	5,98 ^c	33,37
87	ClCH ₂	0 ⁻	5,22 ^c	29
88	Cl ₂ CH	0 ⁻	4,12 ^c	29
89	Cl ₃ C	0 ⁻	3,31 ^c	26,29
90	F ₃ C	0 ⁻	2,43 ^c	26
91	BrCH ₂	0 ⁻	4,75 ^c	29
92	BrCH ₂ CH ₂	0 ⁻	5,8 ^c	37
93	Me ₃ SiCH ₂	0 ⁻	7,2 ^c	38
94	MeO	0 ⁻	4,81 ^c	27

I	2	3	4	5
95	EtO	0 ⁻	5,31 ^c	27,34
96	PrO	0 ⁻	6,17 ^c	27
97	BuO	0 ⁻	5,34 ^c	27
98	HO	0 ⁻	5,91 ^d	27,13,23, 34,35,10
99	Ph	0 ⁻	5,57 ^c	32
100	p-Me ϕ	0 ⁻	5,74 ^c	32
101	p-HC ϕ	0 ⁻	5,75 ^c	32
102	p-MeO ϕ	0 ⁻	5,6 ^c	33
103	p-EtO ϕ	0 ⁻	6,04 ^c	32
104	p-Cl ϕ	0 ⁻	5,25 ^c	13
105	p-Br ϕ	0 ⁻	5,1 ^c	33
106	p-NO ₂ ϕ	0 ⁻	4,73 ^c	32
107	p-NH ₂ ϕ	0 ⁻	6,03 ^c	32
108	p-MeNH ϕ	0 ⁻	6,08 ^c	32
109	p-Me ₂ N ϕ	0 ⁻	5,85 ^c	33
110	p-NH ₂ SO ₂	0 ⁻	4,88 ^c	32
111	p ⁻ OOO ϕ	0 ⁻	6,89 ^e	32
112	p-AcNH ϕ	0 ⁻	5,6 ^c	32
113	p-NHNE ₂ ϕ	0 ⁻	6,04 ^c	32
114	m-HO ϕ	0 ⁻	5,53 ^c	32

1	2	3	4	5
II5	m-OI \emptyset	0 ⁻	5,15 ^c	32
II6	m-Br \emptyset	0 ⁻	5,19 ^c	32
II7	m-NO ₂ \emptyset	0 ⁻	4,77 ^c	32
II8	m-NH ₂ \emptyset	0 ⁻	5,66 ^c	32

I	2	3	4	5
II9	MeNH \emptyset	0 ⁻	5,8 ^c	32
I20	E·NH \emptyset	0 ⁻	5,74 ^c	32
I21	m- ⁻ OOO \emptyset	0 ⁻	5,03 ^f	32
I22	0 ⁻	0 ⁻	9,43 ^g	23

Табулируемые величины* в основном, концентрационные pk_a . В тех случаях, когда для одного соединения известны несколько значений pk_a , табулируемая величина бра- лась как среднее арифметическое от всех известных нам значений.*

Постоянные G^* и E взяты из compilций^{20,22,24}. Постоянные G заместителей r -, m-X \emptyset рассчитаны из \bar{G}^0 (см. в тексте). Постоянные E , этих заместителей приняты равными нулю. Постоянные $E_B(ro)$ (R- alk, H) определены по принципу изостерности²⁵.

Принято $E_B(r-X\emptyset) = E_B(r\emptyset) : E_B(0^-) = 0$

a Табулируемая величина - $pk_a + lg2$

b Табулируемая величина - $pk_a + lg3$

c Табулируемая величина - $pk_a - lg2 - \Delta pk_a(es)0 \leftrightarrow 0^-$

d Табулируемая величина - $pk_a - \Delta pk_a(es)0 \leftrightarrow 0^-$

e Табулируемая величина - $pk_a - lg2 - \Delta pk_a(es)0 \leftrightarrow 0^- - \Delta pk_a(es)0^- \leftrightarrow 0^-$

f Табулируемая величина - $pk_a - lg2 - \Delta pk_a(es)0 \leftrightarrow 0^- - \Delta pk_a(es)0^- \leftrightarrow 0^-$

g Табулируемая величина - $pk_a - lg3 - 2\Delta pk_a(es)0 \leftrightarrow 0^-$

Литература

1. Истомин Б.И., Баранский В.А., Лобанов А.Д., Гречкин Е.Ф., Реакц. способн. орг. соед., 12, 69, (1975).
2. Палы В.А., Нуммерт В.Н., Пюсса Т.О., Карельсон М.М., Коппель И.А. Реакц. способн. орг.соед., 10, 223 (1973).
3. Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, М., 1962
4. Leffler J.E., Grunwald E., Rates and Equilibria of Organic Reactions, Chap.5, p.133, J.Wiley & Sons, 1963.
5. Баранский В.А., Истомин Б.И., Реакц.способн.орг.соед., 12, 83, (1975).
6. Палы В.А., Основы количественной теории орг.реакций, "Химия, Л., 1967.
7. Fischer A., Mann B.R., Vaughan J., J.Chem.Soc., 1093 (1961)
8. Неймышева А.А., Савчук В.Н., ЖОХ, 36, 500, (1969).
9. Charton M., J.Org.Chem., 34, 1877 (1969)
10. Таблицы констант скорости и равновесия гетерогенных органических реакций, I(1). Моква. 1975.
11. Демченко П.О., Ярошенко Н.А., Укр.хим.журнал, 36, 359 (1972).
12. Гусева Н.Н., Склянская Э.В., Карапетьянц М.Х., Михайличенко А.И., Радиохимия 16, 273 (1974).
13. Ashby J.H., Crook E., Datta S.R., Biochem., 56, 198 (1954)
14. Bouden B.K., Chapman N.B., Shorter J., J.Chem.Soc., 5239 (1963); 3370 (1964).
15. Бельский В.Е., Мотыгулин Г.З., Изв.АН СССР, сер.хим., №9, 2047, (1969).
16. Карельсон М.М., Палы В.А., Хиоб Р., Реакц.способн.орг. соед., 11, №1 (39), 239 (1974).
17. Палы В.А., Юриадо Т., Реакц.способн.орг.соед., 7, 449 (1970).
18. Одяков В.Ф., Реакц.способн.орг.соед., 3, №1 (7), 36 (1966).
19. Кабачник М.И., ДАН СССР, 110, 393 (1956).
20. Матрюкова Т.А., Кабачник М.И., Усп.хим., 38, 1751 (1969).
21. Истомин Б.И., Баранский В.А., Реакц.способн.орг.соед., 12, 83, (1975).

22. Коппель И.А., Карельсон М.М., Палы В.А., Реакц. способн. орг.соед., 10, 497 (1973).
23. Справочник химика, т.3 "Химия" Москва. 1965.
24. Тальвик И.В., Палы В.А., Реакц. способн. орг.соед., 8, 445, (1971).
25. Истомина Б.И., Баранский В.А., Реакц. способн. орг.соед., 963 (1975).
26. Bennett F.W., Emeleus H.S., Haszeldine R.N., J.Chem. Soc., 3598 (1954).
27. Kumler W.D., Filer J.J., J.Am.Chem.Soc., 65, 2355 (1943).
28. Crofts R.C., Kosolapoff G.M., J.Am.Chem.Soc., 75, 3379 (1953).
29. Crofts R.C., Kosolapoff G.M., J.Am.Chem.Soc., 75, 5738 (1953).
30. Спизак Л.Л., Григорьева А.А., Машуркова Т.А., Кабачник М.И., ЖОХ, 44, 870 (1974).
31. Спизак Л.Л., Григорьева А.А., Труды I конференции по аналит. химии неводных растворов и их физ.хим. свойствам, ч.2, стр.73, Москва. 1968.
32. Jaffe H.H., Freedman L.D., Doac G.O., J.Am.Chem.Soc., 2209 (1953).
33. Lesfauries P., Rumpf R., C.R., 228, 1018 (1949).
34. Farr T.D., Phosphorus. Properties of the Elements and Some of the Compounds. Tenn. Valley Authority, Wilson Dam., Ala., 1950. (TVA Chem.Eng.Rept., No.8).
35. Батлер Дж.Н., Ионные равновесия, стр.177 "Химия". 1973.
36. Quin L.D., Dysart M.R., J.Org.Chem., 27, 1012 (1962).
37. Chavane V., Ann.chim., 4, 383 (1949).
38. Keeber W.H., Post H.W., J.Org.Chem., 21, 509 (1956).

УДК 541.49: 546.226 31+546.18.185 : 547.52/59

КИНЕТИКА СУЛЬФИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА
КОМПЛЕКСОМ ТРИБУТИЛФОСФАТ-СЕРНЫЙ АНГИДРИД
СОСТАВА 1:1

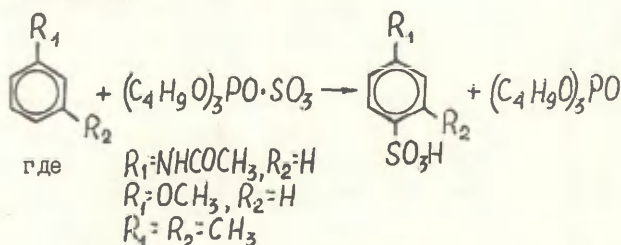
Т.И.Воропаева, Б.В.Пассет

Ленинградский химико-фармацевтический институт
Поступило 5 августа 1976 г.

Изучена кинетика сульфирования анизола, ацетанилида и м-ксилола комплексом трибутилфосфат (ТБФ) - серный ангидрид (SO_3) состава 1:1 в среде 1,2-дихлорэтана. Скорость процесса сульфирования подчиняется кинетическому уравнению для реакции второго порядка. Единственными продуктами реакции сульфирования являются соответствующие моносulьфо-кислоты. Рассчитаны термодинамические параметры процесса. Предлагается механизм сульфирования комплексом $\text{ТБФ} \cdot \text{SO}_3$ состава 1:1.

Кинетические исследования процесса сульфирования ароматических соединений комплексами серного ангидрида с различными донорами, за исключением комплексов SO_3 с диоксаном и простыми эфирами¹, не проводились. С целью изучения реакционной способности комплексов триалкилфосфатов и SO_3 различного состава было предпринято кинетическое исследование процесса сульфирования производных бензола, содержащих электронодонорные заместители в ядре - ацетанилида, анизола, м-ксилола комплексом $\text{ТБФ} \cdot \text{SO}_3$ состава 1:1. Сульфирование проводили в среде инертного растворителя 1,2-дихлорэтана. Контроль реакции осуществляли по убыли комплекса $\text{ТБФ} \cdot \text{SO}_3$ и образованию продукта реакции - сульфокислоты. Содержание сульфлирующего агента опреде-

ляли по содержанию серной кислоты, образующейся при добавлении воды к пробе реакционной смеси. Содержание сульфокислоты и серной кислоты в пробе определяли методом дифференциального потенциометрического титрования в среде ацетон - изо-пропиловый спирт - глицерин спиртовым раствором дифенилгуанидина. Такой метод анализа показал, что суммарное количество сульфокислоты и непрореагировавшего сульфоагента в каждой экспериментальной точке по всей кинетической кривой для всех исследуемых соединений постоянно и практически равно начальной концентрации комплекса в растворе. Это свидетельствовало об отсутствии в аналитически определяемых количества побочных продуктов при превращении ароматических соединений в сульфокислоты по уравнению реакции:



Реакция имела первый порядок по ароматическому соединению и первый порядок по комплексу $\text{TBf} \cdot \text{SO}_3$.

Значения констант скоростей процесса сульфирования, рассчитанные по кинетическому уравнению для реакции второго порядка, и активационные термодинамические параметры сульфирования, приведены в таблице 1.

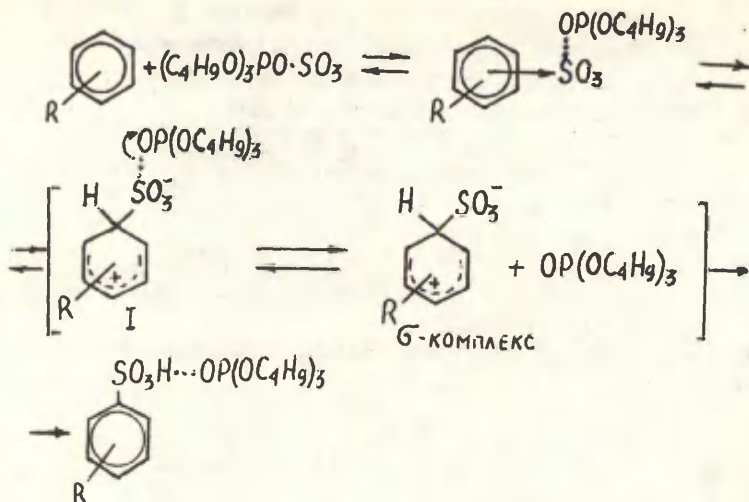
Полученные значения констант скоростей сульфирования ацетанилида оказались выше таковых для сульфирования м-ксилола, в то время как значения электрофильных констант пара-заместителей для данных соединений соответственно имеют значения ²: $\sigma_{\text{NHCOCH}_3}^+ = -0,600$, $\sigma_{\text{CH}_3}^+ = -0,311$. Наблюдаемое различие констант может быть следствием стерических препятствий, возникающих вследствие наличия CH_3 -группы в орто-положении к реакционному центру.

Таблица 1

Кинетические и активационные термодинамические
параметры процесса сульфирования комплексом
ТБФ·SO₃ состава 1:1 в 1,2-дихлорэтаноле

Соедине- ние	t °C	Константа скорости K ₂ · 10 ⁸	Предэкс- понен- циальный множитель K_0	Энталь- пия ак- тивации ΔH^\ddagger	Энтро- пия ак- тивации $-\Delta S^\ddagger$
		$\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$			
			$\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$	$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$
Ацетани- лид	30	0,373 ± 0,002			
	40	0,856 ± 0,012	3,02 · 10 ⁷	14,5 ± 0,2	26,4 ± 0,5
	50	1,80 ± 0,010			
Анизол	-15	2,88 ± 0,05			
	0	13,2 ± 0,8	9,40 · 10 ⁸	12,9 ± 0,5	19,3 ± 1,8
	+12	34,8 ± 1,0			
м-ксилол	30	0,107 ± 0,001			
	40	0,217 ± 0,009	4,37 · 10 ⁵	12,7 ± 0,6	36,9 ± 0,2
	50	0,421 ± 0,009			

Высокое значение константы скорости сульфирования анизола ($\sigma_{\text{осн}}^\ddagger = -0,778$) говорит о большом влиянии на скорость процесса таких заместителей в ароматическом ядре, которые обладают высокой поляризуемостью. Аналогичная зависимость наблюдалась при хлорировании молекулярным хлором пара-замещенных бензола³. Эти данные свидетельствуют в пользу того, что сульфирование начинается с атаки молекулы ароматического соединения поляризованным комплексом ТБФ·SO₃ состава 1:1, а не молекулой серного ангидрида, образующегося в результате диссоциации комплекса. Переходное состояние, по-видимому, в большей мере соответствует представлению о σ^- -комплексе, нежели о π -комплексе. Для процесса сульфирования комплексом ТБФ·SO₃ может быть предложена следующая схема:



Состояние 1 характеризуется ослаблением донорно-акцепторной связи $\text{S} \cdots \text{O}$ в молекуле комплекса и возникновением связи $\text{S}-\text{C}$ атома серы с ароматическим ядром. Этот процесс ускоряется при наличии в ароматическом ядре заместителей, способных к поляризации (например, OCH_3 -группы). Освобождающийся на стадии образования G -комплекса трибутилфосфат может затем образовывать прочную водородную связь с сульфокислотой, не влияя тем самым на процесс сульфирования, который характеризуется постоянной константой скорости. О прочности такой водородной связи можно судить по имеющимся в литературе данным о водородной связи трибутилфосфата и трихлоруксусной кислоты, энтальпия образования которой равна 11,2 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ⁴.

Проведенное кинетическое исследование показало, что механизм сульфирования ароматических соединений бензольного ряда комплексом $\text{TBP} \cdot \text{SO}_3$ состава 1:1 отличается от механизма сульфирования серным ангидридом⁵ и комплексами SO_3 с диоксаном и простыми эфирами¹ в апротонных средах, где наряду с сульфокислотой, продуктами реакции являются ангидриды и сульфоны, образование которых предпо-

лагает стадию образования пиросульфокислоты.

Литература

1. А.П.Мельник, Диссертация, Л., 1974 г.
2. Ю.А.Аданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд. Рост.унив., 1966 г.
3. Г.Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. "Мир", М., 1965, 436.
4. И.П.Гольдштейн, Т.И.Перепелкова, С.Н.Гурьянова, Л.К.Васянина, акад. К.А.Кочетков, ДАН СССР, 226, 1, 91, 1976 г.
5. J.K. Bosdcher, H. Cerfontain, *Tetrahedron*, 24, 6543, 1968; *Rec. trav. chim.*, 87, 9, 373, 1968.

Воронцова
Хасу

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ОСНОВНОСТЬ СУЛЬФОКСИДОВ

Ю.Л.Фролов, Л.М.Синеговская, Н.К.Гусарова, В.В.Кейко, Г.Г.Ефремова, С.В.Амосова, Б.А.Трофимов

Иркутский институт органической химии Сибирского отделения
АН СССР

Поступило 18 августа 1976 г.

Изучена относительная основность в рядах винилорганил- и диалкилсульфоксидов методом ИК-спектроскопии. Получены парные и множественные корреляции $\Delta \nu_{\text{OH}}$ с индукционными σ^* , стерическими E_s^0 и гиперконъюгационными $\Delta \rho$ константами заместителей. Показано, что основность изучаемых сульфоксидов определяется преимущественно индукционным эффектом заместителей.

Сведения об основных свойствах молекул органических сульфоксидов ограничены и не являются систематическими [1-4]. В работе [5] сообщено, что термодинамические свойства водородной связи зависят от природы заместителей при сульфоксидной группе и, прежде всего, от их индукционного влияния. Данные об основности винилорганилсульфоксидов в литературе, повидимому, отсутствуют.

В виниловых сульфоксидах можно предполагать взаимодействие π -электронной системы винильной группы, как с π -электронами >S=O группы, так и с неподеленной электронной парой (НЭП) и вакантными орбиталями (ВО) атома серы.

Изучая дипольные моменты виниловых сульфоксидов, авторы работы [6] пришли к выводу, что в основном электронном состоянии заметного проявления сопряжения >S=O группы и связи >C=C не наблюдается. В то же время в работе [7] из анализа УФ-спектров было предположено, что винильная группа участвует в сопряжении.

Целью настоящей работы являлось изучить с помощью ИК-спектроскопии изменение основности в рядах винилорганил- и диалкилсульфоксидов и сопоставить полученные данные со строением этих

соединений.

В данной работе основность сульфоксидов оценивалась по сдвигу полосы валентных колебаний OH фенола ($\Delta \nu_{OH}$), образующего водородную связь с основанием. Спектры регистрировались на спектрометре IR-20. Использовались растворы в CCl_4 , концентрации сульфоксида и фенола - 0,01 М. Все изучаемые соединения были очищены путем препаративной ГЖХ и имели чистоту не ниже 99,8%.

Результаты измерений сведены в таблицу I. Были получены парные и множественные корреляции $\Delta \nu_{OH}$ с индукционными σ^* , стерическими E_s^o и гиперконъюгационными Δn константами заместителей. Общее корреляционное уравнение имеет вид:

$$\Delta \nu = 346(\pm 9,8) - 62,2(\pm 7,3)[\pm 2,4] \sum \sigma^* - 3,7(\pm 2,6)[\pm 0,6] \sum E_s^o + 2,7(\pm 1,7)[\pm 0,3] \sum \Delta n \quad R = 0,98, S_0 = 6,2$$

Дисперсии коэффициентов регрессии показаны в круглых скобках, вклады, обусловленные ошибкой эксперимента в интервале ($\pm 3 \text{ см}^{-1}$), приведены в квадратных скобках.

Из анализа соотношения коэффициентов регрессии и их дисперсий следует, что основность изучаемых сульфоксидов определяется преимущественно индукционным эффектом заместителей. Стерический и гиперконъюгационный вклады и соответствующие коэффициенты регрессии оказались малы по величине и статистически не определенными. Из анализа результатов для серии в целом следует, что зависимость основности от природы заместителей при сульфоксидной группе может быть хорошо аппроксимирована линейным уравнением с одним аргументом - суммой индукционных констант:

$$\Delta \nu = 359,7(\pm 3,4) - 72,7(\pm 9,5) \sum \sigma^* \quad r = 0,98, S_0 = 6,7$$

С увеличением электроотрицательности заместителя величина $\Delta \nu_{OH}$ уменьшается.

Для понимания химических свойств сульфоксидов важно знание центра наибольшей основности (следует учитывать определенную условность понятия "центр основности"). Таковым в этих молекулах

может являться НЭП атома серы, π - и σ -НЭП атома кислорода. Проведенные в последние годы неэмпирические расчеты диметилсульфоксида, а также хороший расчет этой же молекулы в приближении ПДП/2 /8/ (результаты, которого представлены в оазисе гибридных и локализованных молекулярных орбиталей), показывают, что наименьшим потенциалом ионизации обладают МО, отвечающие за π -связывание в группе $>S=O$ и образованные комбинацией p_z - и p_x - АО НЭП кислорода и ВО серы. Однако, основной вклад в эти МО вносят p_z - и p_x - АО кислорода. Поэтому центром основности в диалкилсульфоксидах можно предполагать атом кислорода. В то же время на рис. I показано, что точки, относящиеся к α, β -непредельным и диалкилсульфоксидам размещаются вдоль единой прямой. Это, повидимому, позволяет утверждать наличие одного и того же электронодонорного центра как в предельных, так и в непредельных сульфоксидах.

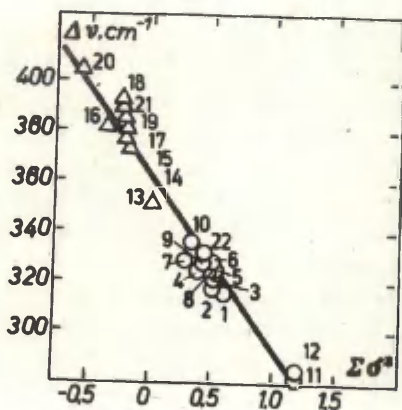


Рис. I. Зависимость основности сульфоксидов от суммы констант заместителя

○ - непредельные сульфоксиды

Δ - предельные сульфоксиды

Таблица I

Значения $\Delta\nu_{\text{OH}}$ и суммы констант заместителей
для сульфоксидов

Сульфоксиды	$\Delta\nu$, см ⁻¹	$\Sigma\sigma^+$	ΣE_s^0	$\Sigma \Delta n$
1 <chem>CH3SOCH=CH2</chem>	315	0.59	0.25	3
2 <chem>C2H5SOCH=CH2</chem>	318	0.49	-0.02	2.4
3 <chem>n-C3H7SOCH=CH2</chem>	321	0.475	-0.29	2.4
4 <chem>i-C3H7SOCH=CH2</chem>	324	0.40	-0.6	1.8
5 <chem>n-C4H9SOCH=CH2</chem>	325	0.46	-0.34	2.4
6 <chem>i-C4H9SOCH=CH2</chem>	326	0.465	-0.88	2.4
7 <chem>t-C4H9SOCH=CH2</chem>	328	0.29	-1.89	1.2
8 <chem>n-C5H11SOCH=CH2</chem>	325	0.47	-0.35	2.4
9 <chem>n-C6H13SOCH=CH2</chem>	324	0.425	-0.35	2.4
10 <chem>cyclo-C6H11SOCH=CH2</chem>	335	0.33	-0.94	1.8
11 <chem>CH2=CHSOCH=CH2</chem>	284	1.18	0.50	1.8
12 <chem>C6H5SOCH=CH2</chem>	285	1.19	0.50	1.8
13 <chem>CH3SOCH3</chem>	350	0	0	6
14 <chem>C2H5SOC2H5</chem>	373	-0.2	-0.54	4.8
15 <chem>n-C3H7SOC3H7-n</chem>	378	-0.23	-1.12	4.8
16 <chem>i-C3H7SOC3H7-i</chem>	382	-0.38	-1.70	3.6
17 <chem>n-C3H7SOC2H5</chem>	378	-0.215	-0.83	4.8
18 <chem>i-C4H9SOC4H9-i</chem>	392	-0.25	-2.26	4.8
19 <chem>i-C4H9SOC2H5</chem>	384	-0.225	-1.4	4.8
20 <chem>t-C4H9SOC4H9-t</chem>	403	-0.60	-4.28	2.4
21 <chem>n-C5H11SOC5H11-n</chem>	387	-0.24	-1.2	2.4
22 <chem>i-C3H7SOC6H5</chem>	329	0.41	-0.6	3

Низкая чувствительность величины $\Delta \nu_{\text{ОН}}$ к мезомерному действию винильной группы может быть следствием сопряжения ее с НЭД атома серы. Эта орбиталь, согласно расчету, пространственно ортогональна p_z - и p_y - АО атома кислорода, участвующим в образовании слабых π -связей в группе $>S=O$.

Литература

1. R.H. Figueroa, E. Roig, H.H. Szmant, Spectrochim. Acta, 22, 1107 (1966).
2. А.М.Розен, Д.И.Миронов, Д.Е.Никитин, В.С.Пилугин, Радиохимия, 16, 1, 118 (1974).
3. D. Barnard, J.M. Fabian, H.P. Koch, J.Chem.Soc., 2442 (1949).
4. T. Gramstad, Spectrochim. Acta, 19, 829 (1963).
5. В.А.Терентьев "Термодинамика водородной связи", Изд. Саратовского ун-та 1973, стр. 37, 78.
6. Е.Н.Гурьянова, И.П.Гольдштейн, Е.Н.Прилежаева, Л.В.Цымбал, Изв. АН СССР, сер. хим., 810 (1962).
7. Е.Н.Прилежаева, Л.В.Цымбал, О.Н.Доманина, Т.Н.Шкурина, Изв. АН СССР, сер. хим., 724 (1960).
8. В.И.Барановский, Д.Н.Кукушкин, Н.С.Панина, А.И.Панин, Ж. неорг. хим., 6, 1602 (1973).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
Том XIII. Выпуск 2(46). Август 1976. На русском
языке. Тартуский государственный университет.
ЗССР, г. Тарту, ул. Школьная, 18. Ответственный
редактор В. Палм. Сдано в печать 6/09 1976. Бу-
мага печатная. 30x42 1/4. Печ. листов 8,5. (ус-
ловных 7,91). Учетно-кад. листов 6,80. Тираж 400.
МВ 05375. Типография ТГУ, ЗССР, г. Тарту, ул. Пил-
сонн, 14. Зак. № 1035. Цена 68 коп.

68 коп.